

中 外 物 理 学 精 品 书 系

经 典 系 列 · 2

晶格动力学理论

〔德〕M. 玻恩 黄 昆 著
葛惟锟 贾惟义 译／江丕桓 校



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

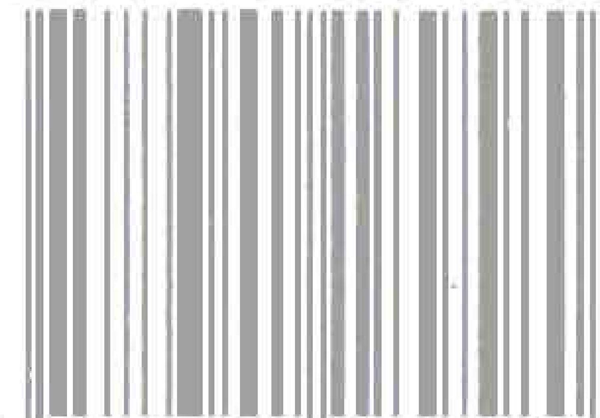
中外物理学精品书系·经典系列 2

晶格动力学理论

M.玻恩（1882—1970），德国著名物理学家，量子力学的开拓者之一、晶格动力学的奠基人，1954年度诺贝尔物理学奖获得者。1907年获德国哥廷根大学博士学位。1907—1953年在英国、德国、美国诸大学任讲师、教授，其中1936—1953年任英国爱丁堡大学教授，培养了三名中国博士：彭桓武、杨立铭、程开甲，在此期间与黄昆合著《晶格动力学理论》。

黄昆（1919—2005），中国固体物理学和半导体物理学的奠基人之一，杰出的教育家，中国科学院院士、瑞典皇家科学院外籍院士、第三世界科学院院士。1941年毕业于燕京大学，1944年获西南联大硕士学位，1948年获英国布列斯托大学博士学位。1948—1951年任英国利物浦大学博士后研究员，1947—1952年与玻恩合著《晶体动力学理论》。1951—1977年任北京大学物理系教授，1977—1983年任中国科学院半导体研究所所长，1983—2005任名誉所长。曾获2001年度国家最高科学技术奖，1995年度何梁何利基金科学与技术成就奖，1996年度陈嘉庚数理科学奖。

ISBN 978-7-301-18958-0



定价：68.00元



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

中外物理学精品书系

经典系列·2

晶格动力学理论

〔德〕M. 玻恩　黄昆　著
葛惟锟　贾惟义　译／江丕桓　校



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

晶格动力学理论/(德)玻恩(Born,M.),黄昆著;葛惟锟,贾惟义译.—北京:北京大学出版社,2011.6

(中外物理学精品书系·经典系列)

ISBN 978-7-301-18958-0

Ⅰ.①晶… Ⅱ.①玻… ②黄… ③葛… ④贾… Ⅲ.晶体点阵-动力学 Ⅳ.①O733

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第102313号

书　　名:晶格动力学理论

著作责任者:〔德〕M.玻恩　黄　昆　著　葛惟锟　贾惟义　译

责 任 编 辑:周月梅　孙　琰

标 准 书 号:ISBN 978-7-301-18958-0/O·0846

出 版 发 行:北京大学出版社

地　　址:北京市海淀区成府路205号　100871

网　　址:http://www.pup.cn

电　　话:邮购部 62752015　市场营销中心 62750672　编辑部 62752021
出版部 62754962

电 子 邮 箱:zpup@pup.pku.edu.cn

印 刷 者:北京中科印刷有限公司

经 销 者:新华书店

730毫米×980毫米　16开本　25.75印张　490千字

1989年11月第1版

2011年6月重排　2011年6月第3次印刷

定　　价:68.00元

序　言

物理学是研究物质、能量以及它们之间相互作用的科学。她不仅是化学、生命、材料、信息、能源和环境等相关学科的基础，同时还是许多新兴学科和交叉学科的前沿。在科技发展日新月异和国际竞争日趋激烈的今天，物理学不仅囿于基础科学和技术应用研究的范畴，而且在社会发展与人类进步的历史进程中发挥着越来越关键的作用。

我们欣喜地看到，改革开放三十多年来，随着中国政治、经济、教育、文化等领域各项事业的持续稳定发展，我国物理学取得了跨越式的进步，做出了很多为世界瞩目的研究成果。今日的中国物理正在经历一个历史上少有的黄金时代。

在我国物理学科快速发展的背景下，近年来物理学相关书籍也呈现百花齐放的良好态势，在知识传承、学术交流、人才培养等方面发挥着无可替代的作用。从另一方面看，尽管国内各出版社相继推出了一些质量很高的物理教材和图书，但系统总结物理学各门类知识和发展，深入浅出地介绍其与现代科学技术之间的渊源，并针对不同层次的读者提供有价值的教材和研究参考，仍是我国科学传播与出版界面临的一个极富挑战性的课题。

为有力推动我国物理学研究、加快相关学科的建设与发展，特别是展现近年来中国物理学者的研究水平和成果，北京大学出版社在国家出版基金的支持下推出了《中外物理学精品书系》，试图对以上难题进行大胆的尝试和探索。该书系编委会集结了数十位来自内地和香港顶尖高校及科研院所的知名专家学者。他们都是目前该领域十分活跃的专家，确保了整套丛书的权威性和前瞻性。

这套书系内容丰富，涵盖面广，可读性强，其中既有对我国传统物理学发展的梳理和总结，也有对正在蓬勃发展的物理学前沿的全面展示；既引进和介绍了世界物理学研究的发展动态，也面向国际主流领域传播中国物理的优秀专著。可以说，《中外物理学精品书系》力图完整呈现近现代世界和中国物理

科学发展的全貌，是一部目前国内为数不多的兼具学术价值和阅读乐趣的经典物理丛书。

《中外物理学精品书系》另一个突出特点是，在把西方物理的精华要义“请进来”的同时，也将我国近现代物理的优秀成果“送出去”。物理学科在世界范围内的重要性不言而喻，引进和翻译世界物理的经典著作和前沿动态，可以满足当前国内物理教学和科研工作的迫切需求。另一方面，改革开放几十年来，我国的物理学研究取得了长足发展，一大批具有较高学术价值的著作相继问世。这套丛书首次将一些中国物理学者的优秀论著以英文版的形式直接推向国际相关研究的主流领域，使世界对中国物理学的过去和现状有更多的深入了解，不仅充分展示出中国物理学研究和积累的“硬实力”，也向世界主动传播我国科技文化领域不断创新的“软实力”，对全面提升中国科学、教育和文化领域的国际形象起到重要的促进作用。

值得一提的是，《中外物理学精品书系》还对中国近现代物理学科的经典著作进行了全面收录。20世纪以来，中国物理界诞生了很多经典作品，但当时大都分散出版，如今很多代表性的作品已经淹没在浩瀚的图书海洋中，读者们对这些论著也都是“只闻其声，未见其真”。该书系的编者们在这方面下了很大工夫，对中国物理学科不同时期、不同分支的经典著作进行了系统的整理和收录。这项工作具有非常重要的学术意义和社会价值，不仅可以很好地保护和传承我国物理学的经典文献，充分发挥其应有的传世育人的作用，更能使广大物理学人和青年学子切身体会我国物理学研究的发展脉络和优良传统，真正领悟到老一辈科学家严谨求实、追求卓越、博大精深的治学之美。

温家宝总理在2006年中国科学技术大会上指出，“加强基础研究是提升国家创新能力、积累智力资本的重要途径，是我国跻身世界科技强国的必要条件”。中国的发展在于创新，而基础研究正是一切创新的根本和源泉。我相信，这套《中外物理学精品书系》的出版，不仅可以使所有热爱和研究物理学的人们从中获取思维的启迪、智力的挑战和阅读的乐趣，也将进一步推动其他相关基础科学更好更快地发展，为我国今后的科技创新和社会进步做出应有的贡献。

中国科学院院士，北京大学教授

王恩哥

2010年5月于燕园

内 容 提 要

本书是一部享有世界声誉的名著，是固体物理领域的经典著作之一。原书英文版自1954年由牛津出版社出版后，至今仍继续出版发行。该书已被世界各国的大学列为有关学科研究生的必读参考书。

本书系统、全面地阐述了晶格动力学的有关理论。全书共分两篇。第一篇为基本理论，内容包括原子力、晶格振动、弹性与稳定性等三章；第二篇为普遍理论，内容包括量子力学基础、长波法、自由能、光学效应等四章。书中给出了作者在这些领域多年的具有世界水平的研究成果。

本书可供各类高等院校固体物理专业教师和研究生参考，也可供有关科技工作者参考。

重印前言

黄昆先生于2005年7月6日不幸去世了。为了纪念和缅怀这位国际著名物理学家，北京大学出版社决定重印黄昆先生和玻恩教授合著的《晶格动力学理论》(中文版)，这是一件好事。这将使我们，特别是年轻一代的研究工作者，能够更好地学习黄昆先生对固体物理的重大贡献、晶格动力学理论以及他的治学精神和治学经验，学习他热爱祖国、献身科学的崇高精神，为发展我国的科学事业作出自己的贡献。

关于这本书的写作缘由和经过，黄昆先生作过这样的介绍[①]：

“在1947年春，我用一年半时间完成了(在英国布列斯托大学的)以上两项研究[②]，写成博士论文上交，但到1948年元月才正式举行授予博士学位的典礼。中间相隔半年多时间，我通过当时在英国爱丁堡大学做物理学著名大师玻恩教授研究生的程开甲的介绍，得到大师同意来爱丁堡做短期访问。玻恩是晶格动力学的奠基人和无可争议的权威。当时英国学生很少能读德语，我读德语也很勉强，但读玻恩用德语写的两本专著小册子，对他的理论已有基本了解，对此他很高兴，就把他拟写的晶格动力学的量子理论已完成部分的手稿给我阅读。经过一段时间的讨论后，他向我建议由我与他合作共同完成该书的写作。由于庚款留学金到1948年10月截止，我当时只能拒绝。但是我回布列斯托接受博士学位时，当时在布列斯托物理系任讲师、实际上已是颇有名气的弗洛里希，问我是否愿意到利物浦他将任主任的新成立的理论物理系做ICI博士后研究员。我问他可否同意我以一半时间从事晶格动力学的写作，他表示完全同意。当时，我因已经接受北京大学饶毓泰理学院长聘回国后任教授，又通信得到饶先生的支持，这样才幸运地克服了困难，和玻恩安排妥，由我在他的手稿基础上主要负责书的写作，每年暑假我携稿去爱丁堡与玻恩讨论。

“这本书的写作整整延续了三年，在我于1951年10月启程回国时，已基本上完成，只有最后一章还需要作一些修改，但我回到国内正值‘三反’‘五反’运动时期，所以经过半年的时间后，才经向上申请批准把修改稿寄出。书由牛津大学出版社正式出版时已经是1954年。由于当时研究晶格动力学的人很少，我在写书后期

---

① 黄昆.黄昆文集.北京:北京大学出版社,2004.

② 以上两项研究是指固溶体的X射线衍射理论以及在理论上计算金中溶入银原子的稀固溶体的结合能和残余电阻率，前者就是后来国际上所说的黄散射理论。

并不乐观，认为出书后大概不会引起多少注意，很快就会过去，玻恩很不同意我的看法。事后证明，还是玻恩有远见卓识，这本书出版后成为国际上广泛采用的专著。现在经过 40 年以后出版社仍在发行。这种情况当然是和固体物理学的兴起和蓬勃发展分不开的。”

至于黄昆先生在写这本书中所起的作用，可见玻恩教授单独为这本书写的序言。正如玻恩教授所说[①]：“本书之最终形式和撰写应基本上归功于黄昆博士。”“黄昆博士坚信科学之主要目的在于社会应用，而我原先计划的抽象演绎表述方式不太合他的口味。因此，他增写了几章比较基本的引论，这几章应易于理解；而后再逐步引申至本书第二章的普遍理论。他同时也重写了我原先的内容，在很多方面使之更普遍化，并增加了新的章节。”因此，这本书明显地带有了“黄昆风格”，而不是原来的“玻恩风格”。

科学专著一般有两种风格：一种是十分严谨的，从公理到公式，严格的公式推倒、演绎，逻辑性十分强；另一种是黄昆先生的风格。考虑到“社会应用”，从基本原理出发，从实验出发，逐渐深入到普遍理论。然后再用这普遍理论解决物理问题，解释实验现象。对这两种风格，各人有各人的喜好，也没有什么高低之分，但我本人是喜欢这后一种黄昆风格的。正因为此，才引导我走上了今天的道路。黄昆先生不仅在这本书中充分体现了他的风格，而且在所有发表的文章中、所有的科学报告中，以及在他后来写的两本专著——《半导体物理学》[②]（与谢希德合著）、《固体物理学》[③]中也充分体现了他的风格。

《晶格动力学理论》的第一篇是基础理论，包括原子力、晶格振动、弹性与稳定性三章，介绍了固体中的离子、离子之间的相互作用力、结合能（内禀能）、晶体比热、弹性系数、晶格振动、晶格振动与电磁波相互作用的黄方程以及耦合模、弹性定律和稳定性等。这些内容不少都已写入现在出版的各种经典固体物理教科书中。

第二篇是普遍理论，在量子力学基础上建立了描述固体中晶格振动的一般普遍理论，给出了以后几十年大家普遍采用的表达公式，因此这是这本书的核心。从这些普遍理论出发，根据各类具体对象，讨论了固体中声子谱的色散关系、极化率、自由能等。

最后一章是光学效应，详细介绍了晶格动力学理论如何应用到各种光学现象。这是本书的重点。这些理论方法已经成为研究固体的红外吸收、拉曼散射、布里渊区等的基础。

从这本书中，我们可以向黄昆先生学习以下几方面：

---

① M.玻恩，黄昆著.葛惟锟，贾惟义译.晶格动力学理论.北京：北京大学出版社，1989.

② 黄昆，谢希德.半导体物理学.北京：科学出版社，1958.

③ 黄昆.固体物理学.北京：人民教育出版社，1966.

(1) 黄昆先生一直强调物理概念要十分清楚。任何一个物理模型、物理公式的背后都有丰富的物理内涵。在这本书中,可以看到如何从复杂的物理现象中建立起物理模型,使我们头脑中有一个清晰的物理概念,而不是开始就引入抽象的概念、定理、公式。

(2) 在演绎理论过程中,尽量抓住问题的本质,使问题简单化而不是复杂化。描写晶格振动和电磁波相互作用的黄方程就是一个典型的例子。两个简单的联立方程就将这么复杂的相互作用概括了,而且其中每一个参数都有明显的物理意义。所以黄方程直到现在还被广大理论和实验物理工作者广泛采用,用于分析实验结果。

(3) 重视理论和实验相结合。这本书一开始从实验出发,引入了固体中晶格的各种概念,然后在量子力学基础上上升到一般理论,最后又用这个理论研究各种光学现象,回到了实验。

(4) 高超的数学推导功力。黄昆先生的数学推导功力是非常深的,从这本书的许多处我们可以学习到他的这种功力。当前我们这一代和年轻人是远远达不到这种境界了。公式推导不下去了,就靠计算机推导,或者直接数值计算。当然科学发展了,许多问题光靠解析推导也不能完全解决,但是我们还是要努力提高这种能力。

黄昆先生离开我们了。他一生献给了祖国的科学教育事业,培养出了一大批我国固体物理和半导体事业的骨干,桃李满天下。他对固体物理学作出了不可磨灭的贡献。他和玻恩教授合著的《晶格动力学理论》是固体物理学的经典。他的治学精神和学术著作是我们永远的宝贵的精神财富。对黄昆先生最好的纪念就是认真学习他的著作,按照他的教导努力做人,努力做好科研、教育工作,像他那样为国家的科学教育事业鞠躬尽瘁,死而后已。

夏建白
中国科学院半导体研究所
2005年7月

本书说明

这本书基本上是从1947年到1951年四年之中在英国写成的。只有最后一章我曾在1951年回国以后作了修改。原来拟定与英文版的同时，在我国出版中文版本，但是由于书的内容比较专门，当时对我们来讲，还不是一本迫切需要的书，翻译出版要花许多力量，未必值得。因此在工作很紧张的情况下，准备中文版的工作实际上始终没有进行。

经过以后的发展，特别是近几年的发展，这种情况当然已经完全改变。当前，我国科学事业正在以极大的速度开展起来，对于各科的专门书籍都有了广泛的需要，因此刊印这本书也将会有一定的实际意义。原书的序言是在出版之前由玻恩(M. Born)教授单独写的。在这里应译者的要求由我再对本书增写一点说明。由于我在本书完成之后没有继续在晶格动力学理论方面做系统的工作，所以这里只是就当时的写作情况作一些说明。

这本书的基础是玻恩教授在大战期间所写的一个手稿；在这个手稿的基础之上，由我担任了书的写作。在原序中，玻恩教授曾特别着意地提出我在写作这本书中的一些具体贡献。基本情况也许可以这样说明：固然我担任了全书的写作，并且在解决一些主要问题上进行了工作，然而玻恩教授的工作仍旧在书中保持了主导的作用。不仅玻恩的手稿确定了普遍理论的轮廓以及其中部分的具体内容，而且全书所总结的内容，包括书中新发展的理论，也主要是以玻恩教授本人以及他的学派几十年来在晶格理论方面的工作成果为基础的。

玻恩教授的手稿所考虑的是现在书中的普遍理论部分。它的中心思想是不对晶格作特殊的假设(过去的系统晶格理论假设原子之间只存在所谓中心作用)，仅根据量子力学的一般原理，来导出有关晶格的力学、电学、热力学以及光学性质的普遍理论结果。

手稿包括约略相等的两部分。前半部主要是根据量子力学的绝热近似理论导出关于一般分子系统的各项理论结果。这一部分，除去文字以及一些局部的修改外，可以说基本上是按原来的内容保留了下来，成为现在书中的第四章。

手稿的后半部是把这些结果用于晶格导出关于晶格的理论。这一部分便是现在第五、六、七章的前身。在这几章中保留了原稿所讨论的一般问题对象，然而在内容上却有了很大的改变。这是由于在写书过程中发现，在一些主要问题上，关于一般分子系统的结果实际上不能直截了当地用于晶格。因此，首先需要发展适当

的、新的理论方法，才有基础把关于晶格的理论有系统地建立起来。再加上其他在内容上的充实，这一部分的篇幅就扩展到几乎是原稿的五倍。

在第五章中主要是解决有关晶格弹性和介电性质的问题。过去解决这些问题是以能量密度的概念（见本书第 11 节）为基础的。这样的方法在普遍理论之中已不适用。因此，在这章里特别发展了很早就由玻恩提出的关于长弹性波的理论，作为解决这一问题的基础。此外，在过去的系统理论中并不区分离子晶体和非离子晶体，由此得到关于离子晶体的结果实际上是发散的。针对这个问题，在这章中又把长波的方法和著名的埃尔瓦德（P. P. Ewald）的 θ 函数变换方法结合起来，作为发展离子晶格理论的基础。

第六章讨论的是晶格的热力学性质。第七章关于光学效应的讨论之中最有兴趣的，可能是有关高级效应的部分，一方面是非简谐作用和电矩的二次项所引起的红外吸收和色散效应；另一方面是电子极化张量的二次项所引起的二级联合散射效应。这些效应都是过去系统理论工作中论述很少的问题。

普遍理论部分所讨论的主要是一些理论性很强的问题，所发展的理论方法也往往并不是用以解决实际具体问题的最简便的方法。因此，在书中另外又增加了浅近理论的部分（书中的前三章）。原来的目的是在这里有系统地介绍经典晶格理论中那些对于广泛的物理科学工作者最有实际意义的结果。但是从实际写成的结果来看，所概括的内容还是比较狭窄的。关于晶格振动的讨论，可能是其中最有一般参考价值的部分。特别是关于离子晶格的光学振动这个在晶格理论中获得正确认识较晚的问题，在这里（第 7—10 节）有比诸一般书籍更为详尽的讨论。

最后应当指出，由于这本书的性质所限，对于玻恩学派以外的工作讨论很少；书中极少提及苏联的工作，则更是由于当时对于苏联的工作几乎完全不了解。以后了解到苏联科学家在晶格理论方面做了很杰出的工作。然而，由于这些年来自己并未继续这方面的工作，所以没有条件对原书进行适当的补充和修正。尽管如此，该书在国外一直增印发行到 1980 年。1980 年牛津出版社已停止继续刊印，但 1985 年又接该社通知，再度发行该书，以满足需要。本书的中文版正是在那以后由两位译者提议翻译的，于 1987 年脱稿；今承北京大学出版社出版，或可满足国内读者的需要。

黄 昆

1988 年 1 月于中国科学院半导体研究所

序

本书的写作开始于大约 14 年前，正值二次大战期间。我的第一部关于晶体的著作在第一次世界大战期间出版，书名为《晶格动力学》(*Dynamik der Kristallgitter*)(Teubner,1915)。几年之后，我应索末菲(A. Sommerfeld)之约为《数学百科全书》(*Mathematical Encyclopaedia*)就这一题目撰文，以《固体的原子理论》(*Atomtheoric des festen Zustandes*)为题刊于第五卷第 527 页，并以单行本出版(Teubner,1923)。当时正是量子力学发现之前两年。玛丽亚·格佩特-迈耶(Maria Göppert-Mayer)和我又在《物理学手册》(*Handbuch der Physik*)上发表一篇文章，综述了到 1933 年为止这方面的发展。在该手册中还有赫茨菲尔德(K. F. Herzfeld)、克勒尼希(R. de W. Kronig)、斯梅卡尔(A. I. Smekal)，格里姆(H. G. Grimm)和沃尔夫(H. Wolff)等撰写的其他若干篇论及晶格动力学问题的文章。与此同时，采用量子力学处理方法的一些晶体理论著作也相继出版，其中最完善的一部是赛茨(F. Seitz)所著的《现代固体理论》(*A Modern Theory of Solids*)(McGrawHill,N. Y. and London, 1940)；其他著作，例如莫特(N. F. Mott)和格尼(R. W. Gurney)的《离子晶体中的电子过程》(*Electronic Processes in Ionic Crystals*)(Clarendon Press,Oxford, 1940)，都只涉及范围有限的问题。若干特殊的专题，例如关于比热、红外吸收和拉曼(C. V. Raman)效应的理论，已在一般的教科书中构成标准的章节。自从我在《数学百科全书》的文章发表以来，已经出现了大量的单独的研究成果。

目前的状况似乎需要一个新的全面的总结。然而这个课题已发展得过于庞大从而很难处理了。近几年来，我自己的研究组的贡献主要在非导体材料方面。看来对这一领域的方法和结果给予介绍是需要的。

我原先的计划是从量子理论的最一般原理出发，以演绎的方式尽力而为地推导出晶体的结构和性质。

我按以上计划写了若干部分，即本书第四章至第七章的核心内容。但由于随战争结束而来的其他事务非常繁忙，使我无法再继续本书的写作。手稿被搁置在书桌里好几年，直到黄昆博士在假期中来和我一道工作。他那时是利物浦大学的帝国化工(I. C. I.)研究员。我把手稿交给他，他对此很感兴趣。黄昆博士本人已经在晶体理论方面发表了若干饶有兴味的论文，我建议他应当来完成这部书。

他接受了这个建议，并成功地完成了任务。不过，本书已变得和我原来的计划

很不相同了。黄昆博士坚信科学之主要目的在于社会应用,而我原先计划的抽象演绎表述方式不太合他的口味。因此,他增写了几章比较基本的引论,这几章应易于理解;尔后再逐步引申至本书第二篇的普遍理论。他同时也重写了我原先的内容,在很多方面使之更普遍化,并增加了新的章节。

因而,本书之最终形式和撰写应基本上归功于黄昆博士。我曾就本书的内容同他作过讨论,有时建议作一些修改。在全书尚未完成时他不得不回国了,所余的章节是从中国寄给我的。我校阅了全书,增添了若干页,补充了脚注和附录。附录主要是关于这个理论的历史方面。黄昆常常援引比较前沿的发展,这些是他亲身经历了的;而我作为较年长的一代,总是不忘先前的历程。我试图在这一点上对本书加以改进。但任何有兴趣追本溯源的读者还是应当去阅读我早先的几本著作。

本书并不完全是已发表结果的汇编。对晶格热力学的研究是由我草拟而由黄昆相当详尽地实现的。他对这一节的主要贡献是把晶格弹性的理论延伸到有限应变的情形。我想本书所给出的关于描述电介质的弹性、热电和压电性质诸参数之温度依赖关系的方程是前所未有的。这些方程看起来冗长繁杂,实质上是简单的,只要读者不怕麻烦加以研究,我们并没有对这些方程作详细的讨论,而是留给了那些希望将其应用于具体问题的读者。其他完全属于黄昆的章节包括本书第一篇中关于色散的唯象处理和第二篇中进一步详细的原子论处理、关于红外谱线宽度的量子理论以及许多个别的小问题。

关于晶体动力学的若干分支并未包括在本书之内,指出这点或许不是多余的。首先是金属理论,它本身是一门学科,阐述于若干著名的教科书中(N. F. Mott, H. M. Jones, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Oxford, Clarendon Press, 1936; A. H. Wilson, *The Theory of Metals*, Cambridge University Press, 2nd ed., 1953)。

再就是一个称为"有序-无序理论"的广泛领域,包括合金理论和铁磁理论。在这些理论中晶格被当做一个刚性的框架;问题在于对固定的晶格格点求解出粒子或粒子性质的统计平衡分布。这与晶格本身的动力学无关。在新近的文献中有若干这方面的报道(F. C. Nix and W. Shockley, *Rev. Mod. Phys.* **10**, 1 (1938); J. H. Wannier, *Rev. Mod. Phys.* **17**, 50 (1945); L. D. Taschick, and H. M. Jones, *Phys. Rev.*, **91**, 1131 (1953);特别处理铁磁性的:P. R. Weiss, *Phys. Rev.*, **74**, 1493 (1948))。

本书略去的其他内容是关于晶格对 X 射线、电子和中子散射的理论。在这方面的大量文献中有相当一部分涉及确定晶格结构的纯几何学问题。但对晶格中各种射线的传播有一些深入而重要的研究,其中考虑了有关的动力学过程。这些工作都是对埃瓦尔德关于 X 射线散射动力学的开创性研究的深化。关于 X 射线散

射和电子散射已在劳斯(Max von Laus)的两部著作中有相当新的报道(*Röntgenstrahleninterferenzen*, Akad. Verlags-Ges., Becker u. Erler, Leipzig, 1941; *Maleriewellen und ihre Interferenzen*, Akad. Verlags-Ges., Leipzig, 2nd ed., 1949)。这两部著作中还辟有专门章节讨论了晶格振动与散射粒子的相互作用。我们对本书中略去这部分理论只能表示遗憾,因为这些理论为本书所处理的晶格振动动力学提供了最强有力的实际证明。不过关于这方面的问题已经有若干全面且深入的论述,再重复也显得多余了(见 *Reports on Progress of Physics* 中的下列文章:K. Lonsdale(X射线,实验方面),**9**, 252 (1942); M. Born(X射线,理论方面),**9**, 294 (1942); G. E. Bacon and K. Lonsdale(中子),**16**, 1 (1953)。还有 R. D. Lowde(中子),*Proc. Roy. Soc.* A, **221** (1954))。

对本书采用的符号我必须作一点说明。这些符号与我在第一本书及一系列文章中所用的基本相同,只为英语印刷之便作了小的改动。主要的想法是节省字母。实验工作者在描述晶体结构时用 h,k,l 三个字母来表示格点的米勒(Miller)指数:何其浪费!如果照此办理,那么每个字母就必须在许多不同的意义上使用。即使极端谨慎,也不能完全避免这一点。而我们希望能做到在任何一个公式中都决不使用同一字母代表两个不同的意义。我们选择了字母 x,ξ 表示实空间中的点,字母 y,η 表示倒易空间中的点。这两种空间的相互关系则按广义相对论的惯例的仿射几何的形式表述。三个坐标总是记为1,2,3,并以小写的希腊字母作为角标。

由我单独撰写和签署这个序言的原因并非只是与合作者之间遥远的距离,我是希望说明如果没有他专心致志且富有成效的劳动,本书是绝对不可能完成的。他还告诉我他准备用中文出版本书。

我要感谢以前的合作者巴蒂亚(Bhatia)博士,他帮助我修订和检查本书的手稿并审阅了校样。感谢牛津的宰曼(J. M. Ziman)博士和爱丁堡的胡顿(D. J. Hooton)博士在最后订正与校对方面的协助,胡顿博士还编撰了索引。

竭诚感谢恩斯特·奥本海默(E. Oppenheimer)爵士和伦敦工业销售商行的资助,使本书得以出版发行。

非常感激牛津克拉伦登出版社(Clarendon Press, Oxford)在本书的准备和印刷方面一直尊重我的意见。

M. 玻恩

志　　谢

作者对惠允使用插图的下列作者和刊物表示感谢：

Guggenheim 教授为采用福勒(R. H. Fowler)和 Guggenheim 所著 Statistical Thermodynamics (C. U. P.)中的一张图，图 4。

Zeitschrift für Physik (Sprimger-Verlag)，图 1,2,3,21。

Proceedings of the Royal Society，A，图 8,12,18(b),26。

Philosophical Transactions of the Royal Society，A，图 10,11,15,16,17,27。

Nature (Macmillan)，图 18(a)。

Physical Review，图 13,14。

Proceedings of the Cambridge Philosophical Society，图 24,25。

Annalen der Physik (J. A. Barth)，图 5。

目　录

第一篇　基础理论

第二篇　普遍理论

第一篇

基 础 理 论

第一章 原 子 力

1 理论考虑

晶状固态与其他物质状态相区别之处在于其原子的周期性排列；这样一种结构即称为晶格或晶体点阵[①]. 对晶格几何的精确描述将在后面第五章第 22 节中给出. 一种晶格所表现的规则性实质上就是把空间划分为等同的平行六面体之三维网络. 设想有一系列等同的原子位于这样一个网络的交叉点上；那么它们就组成所谓**简单格子**(布拉维(Bravais)格子). 以这些原子为顶点、在原子之间所形成的平行六面体，即为**元胞**；因此在一个简单格子中每个元胞恰好包含一个原子. 如果用相同取向的分子取代上述原子，就构成了一般格子结构；显然这时每个元胞包含的原子数就是一个分子中的原子数. 这里分子一词用于描述一些原子的某种几何配置，并不一定意味着实际的分子(仅当一组原子间的束缚比它们同晶格中其他原子的结合更为紧密时，它们才在晶格中形成实际分子).

在附录 I 中图示出熟知的 NaCl 晶格结构及其他几种常见的晶格类型. 我们注意到尽管 NaCl 结构呈现出明显的立方对称性，其元胞却必须选为菱形. 图中的矢量 $\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2, \boldsymbol{a}_3$ 构成元胞的边，称为基矢量. Na^+ 离子位本身即形成一简单格子；另一方面，因为我们能把任一 Na^+ 离子同它六个近邻的 Cl^- 之一配成对、并称之为一个“分子”，所以 NaCl 结构也是一个一般格子(当然在这种情形下并不存在任何实际的分子，因为晶格中每个离子与其六个近邻有相同的关系).

晶态固体依据其内在的原子间力的不同而粗略地划分为以下四种主要类型：

(1) 离子晶体；

(2) 范德瓦尔斯(van der Waals)晶体；

(3) 价键晶体；

(4) 金属.

在(1)，(2)类型与(3)，(4)类型之间有着根本的区别. 这种区别在于晶体赖以构成的基元. 一般来说，可以认为前两种类型的基元是**饱和**的，而后两种类型的是

---

① 晶格或晶体点阵，原文为 crystal lattice. lattice 一词有“点阵”及“晶格”两种译法. 本书一般在动力学意义上按习惯译成晶格. ——译者注

非饱和的. 典型的饱和基元是所有电子都在闭合壳层(稀有气体组态)的原子(或离子)或化学饱和的分子;而可以形成共价键的原子是一个非饱和基元. 进一步从物理上来说,即当非饱和基元相聚在一起时其电子波函数会发生严重的变化,而饱和基元的波函数并不受明显的影响. 这种区别可以溯源于以下事实,即在非饱和基元中,或最低的电子态是简并的,或存在距基态很近的能级;这两种情形都为小微扰下电子的重新安排提供了余地. 对以饱和基元构成的晶体的处理要简单一些;我们可以用量子力学微扰论来近似计算相互作用能. 一个重要的结果就是可以把相互作用看成是作用于原子对之间,晶格总能即可计为以原子对(两体相互作用)为基元之相互作用的总和. 实际上,本书第一篇的基本理论主要对于这类晶体,即离子晶体和范德瓦尔斯晶体,是适用的.

离子晶体. 作为例子,让我们考虑最接近离子晶体理论模型之实际晶体——卤化碱,并设想去构筑其离子晶格. 碱金属原子: Na K, Rb, Cs (由于 Li 原子体积太小所造成的复杂性[①],这里不予考虑)在满壳层外有一个价电子;而卤素原子: F, Cl, Br, I, 恰好缺少一个电子来填满其最外的壳层. 将碱金属原子的不配对电子转移给卤素原子即形成自由离子. 自由离子具有稳定稀有气体组态, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ 和 F^-, Cl^-, Br^-, I^- 序列即具有稀有气体原子 Ne, Ar, Kr, Xe 的结构. 从原子形成自由离子而使电子组态提高的稳定性不足以抵消将价电子从碱金属离子分离所引起的静电能增加;这一点由表 1 中碱金属原子的第一电离势与卤素原子的电子

表　1

	Na	K	Rb	Cs
电离势/eV	5.12	4.32	4.16	3.87
	F	Cl	Br	I
电子亲合势* eV	4.15	3.72	3.50	3.14

* 见表 11 和表 12.

亲合势的比较可以清楚地看出. 不过静电能可以在离子相聚形成晶格时得到极大的补偿. 让我们设想离子以下面的方式聚集在一起. 假定离子最初是按照所要求的晶格结构排列着,只是相距甚远,其间的相互作用可以忽略. 尔后离子均匀地靠拢到一起,在整个过程中保持晶格结构不变. 我们可以大致为离子划定一个半径,半径以外的电子密度可以忽略. 这样在离子相互渗透之前它们就像点电荷 $\pm e$ 一样相互作用. 一个点电荷晶格的静电能一般不可能以简单的方法计算;困难在于库仑(Coulomb)相互作用随距离缓慢减弱(长程力),这使得直接求和的计算成为不可能. 计算该静电能的普遍方法和一种适用于高对称结构的简化方法在附录 II 中介

① 参看 L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond* (2nd ed., Cornell, 1948), pp. 351—363.

绍. 这里我们可以指出该能量是与晶格的线性尺度成反比的. 这样对任何一种离子晶格每个元胞的能量就都可以相当普遍地以两种形式写出:

$$-(ze)^2\frac{\alpha'}{r}=-(ze)^2\frac{\alpha''}{d},\tag{1.1}$$

式中 ze 是晶格中最小的离子电荷,r,d 分别是最近邻离子的离子间距和晶格常数,两者都可以给出晶格尺寸的度量. **马德隆(E. Madelung)常数** α'(或 α'')是纯数字,其值取决于晶格结构,最初是由马德隆[①]针对实际晶格计算的. 附录Ⅱ中的表列出一些常见晶格类型的 α'(或 α'')值. 为简化起见,我们把上述能量称为**马德隆能量**;即当晶格中的离子被看做点电荷时它们之间的静电能.

马德隆能量的代数值随晶格常数减小而减小,即倾向于收缩晶格. 从而可以认为它对晶格的作用是吸引性的. 直到邻近离子相互渗透而引起其他作用力,这种吸引才会受到反向力的抵消. 现在来考虑离子相互重叠的效应. 如上面曾解释过的,由于饱和基元的特殊稳定性,可以用微扰方法作能量计算. 作为一级近似,能量由以自由离子波函数(无微扰波函数)计算的哈密顿量平均值给出. 勒夫丁(P. Löwdin)[②]以此为基础对一些卤化碱晶格的各种性质作了详尽的处理. 然而,我们将采用楞次(W. Lenz)、贡巴什(P. Gombás),特别是詹森(H. Jensen)[③]提出的以托马斯-费米-狄拉克(Thomas-Fermi-Dirac)统计法为基础的粗略方法;用这种简化方法比较易于看清组成合力的各种因素.

在统计方法中以电子密度函数 $\rho(\boldsymbol{x})$ 取代波函数;一旦密度函数已知,就可以计算出相应的能量. 对于两个重叠的离子,楞次和詹森就简单地把自由离子的密度函数叠加在一起;换句话说,即假定离子是不发生形变的. 这与波动力学中不引人波函数畸变效应的一级微扰方法相似. 在托马斯-费米-狄拉克方法[④]中,要考虑以下三项能量:

(i) 平均电荷分布,即 $-e\rho(\boldsymbol{x})$,再加上核电荷的**经典库仑能**.

(ii) 不相容原理所要求的电子的**零点动能**. 根据不相容原理,在相空间 h^3(h 是普朗克(Planck)常数)的体积中能容纳的电子不多于两个,因此当电子密度 ρ 增加时将含有较高动量的状态. 从而平均动能正比于 $\rho^{2/3}$,单位体积的动能为

---

① E. Madelung, *Phys. Zeit.*, **19**, 524 (1918).

② P. Löwdin, *A Theoretical Investigation into Some Properties of Ionic Crystals* (Uppsala, 1948). 对 NaCl 的类似计算首先由兰茨霍夫(R. Landshoff)作出,见 *Zeit. f. phys.* **102**, 201 (1936); *Phys. Rev.*, **52**, 246 (1937).

③ W. Lenz, *Zeit. f. Phys.* **77**, 713 (1932); P. Gombás, 同前, **121**, 523 (1943); H. Jensen, 同前, **77**, 722 (1932); **101**, 141; **101**, 164 (1936).

④ 也可参看 P. Gombás, *Theorie und Lösungsmethoden des Mehrteilchen-problems der Wellenmechanik* (Birkhauser, Basel, 1950);一般叙述及其他参考文献参看贡巴什的书.

$$\frac{3^{\frac{5}{3}}h^2}{40m}\left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{2}{3}}\rho^{\frac{5}{3}}, \tag{1.2}$$

式中 m 是电子质量.

(iii) **交换能**，它实质上是对(i)的修正. 经典方法计算的库仑能从两方面看是不精确的. 首先，由于电子以连续云来表示，(i)中也包含了一个电子的电荷云与它自身的自相互作用. 其次，正规的量子力学反对称波函数考虑了这样的因素，即两个自旋平行的电子不会靠得太近；而(i)项未计入这种效应. 要计入以上效应，可附加一狄拉克交换项(单位体积)：

$$-\frac{3^{\frac{1}{3}}e^2}{4}\left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}\rho^{\frac{4}{3}}, \tag{1.3}$$

式中 e 是电子电荷.

(贡巴什[①]考虑到自旋相反的电子也会因库仑斥力而避免相互靠近，进一步作了近似修正. 这个相关的效应约略等效于把交换项再提高一部分. 鉴于本书目的是说明性的，我们将考虑托马斯-费米-狄拉克方法而略去这些详尽的细节.)

在统计方法中电子密度函数是以相应能量取最小值的条件确定的. 詹森[②]计算了所有碱金属和卤素自由离子的密度函数. 如果不考虑离子的畸变，那么就很容易根据(i)，(ii)和(iii)的能量项，用这些密度函数来计算卤化碱晶格的总能量. 在离子互相重叠之前，显然能量项(ii)和(iii)保持同自由离子的情形时一样，但库仑能(i)中则要包括附加的离子间库仑能. 这附加的能量正是前面已讨论过的马德隆能量. 当两个离子互相重叠时，我们必须作如下的考虑：

(a) 修正马德隆项以正确表达库仑能量(i). 只要没有任何一个原子核进入另一个离子，该项就一直是吸引性的，因为当某一离子的电子云进入另一离子时，都会受到另一原子核更强烈的吸引.

(b) 修正零点能. 以 ρ_1，ρ_2 分别代表重叠区中任一点原来两个自由离子的密度. 相应于叠加密度的零点能由下式给出：

$$\frac{3^{\frac{5}{3}}h^2}{40m}\left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{2}{3}}(\rho_1+\rho_2)^{\frac{5}{3}},$$

而在原来自由离子情形下同样电荷的动能为

$$\frac{3^{\frac{5}{3}}h^2}{40m}\left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{2}{3}}(\rho_1^{\frac{5}{3}}+\rho_2^{\frac{5}{3}}).$$

这样修正项(单位体积)即为

---

① P. Gombás, *Zeit. f. Phys.* **121**, 523 (1943).

② H. Jensen, *Zeit. f. Phys.* **101**, 141; 101, 164 (1936).

$$\frac{3^{\frac{5}{3}}h^2}{40m}\left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{2}{3}}\left[(\rho_1+\rho_2)^{\frac{5}{3}}-\rho_1^{\frac{5}{3}}-\rho_2^{\frac{5}{3}}\right]. \tag{1.4}$$

此项为正，且随重叠程度而增大，从而导致离子间的排斥能.

(c) 依照与(b)中同样的考虑，我们得到由于离子重叠而对(单位体积)交换能所作的修正：

$$-\frac{3^{\frac{4}{3}}e^2}{4}\left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}\left[(\rho_1+\rho_2)^{\frac{4}{3}}-\rho_1^{\frac{4}{3}}-\rho_2^{\frac{4}{3}}\right]. \tag{1.5}$$

此式是负的，且绝对值随重叠程度的增加而增大. 因而其相应的力为吸引力.

图 1 示出对于典型的离子晶体(RbI)，在垂直于某一立方轴的一个平面内相应于正常晶格常数的离子位置；画出的离子半径是詹森对自由离子计算的结果. 重叠只发生在第一近邻的正负离子之间和第二近邻的负离子之间. 图 2 中的各条曲线代表各种能量对晶格常数的负微商值作为晶格常数的函数，分别为：马德隆项(Ⅵ)，对第一近邻相互作用的修正项(a)，(b)和(c)(分别为Ⅰ，Ⅲ，Ⅱ)，对第二近邻负离子相互作用修正项(a)，(b)和(c)的总和(Ⅳ). 曲线Ⅶ是所有各项贡献的总和.

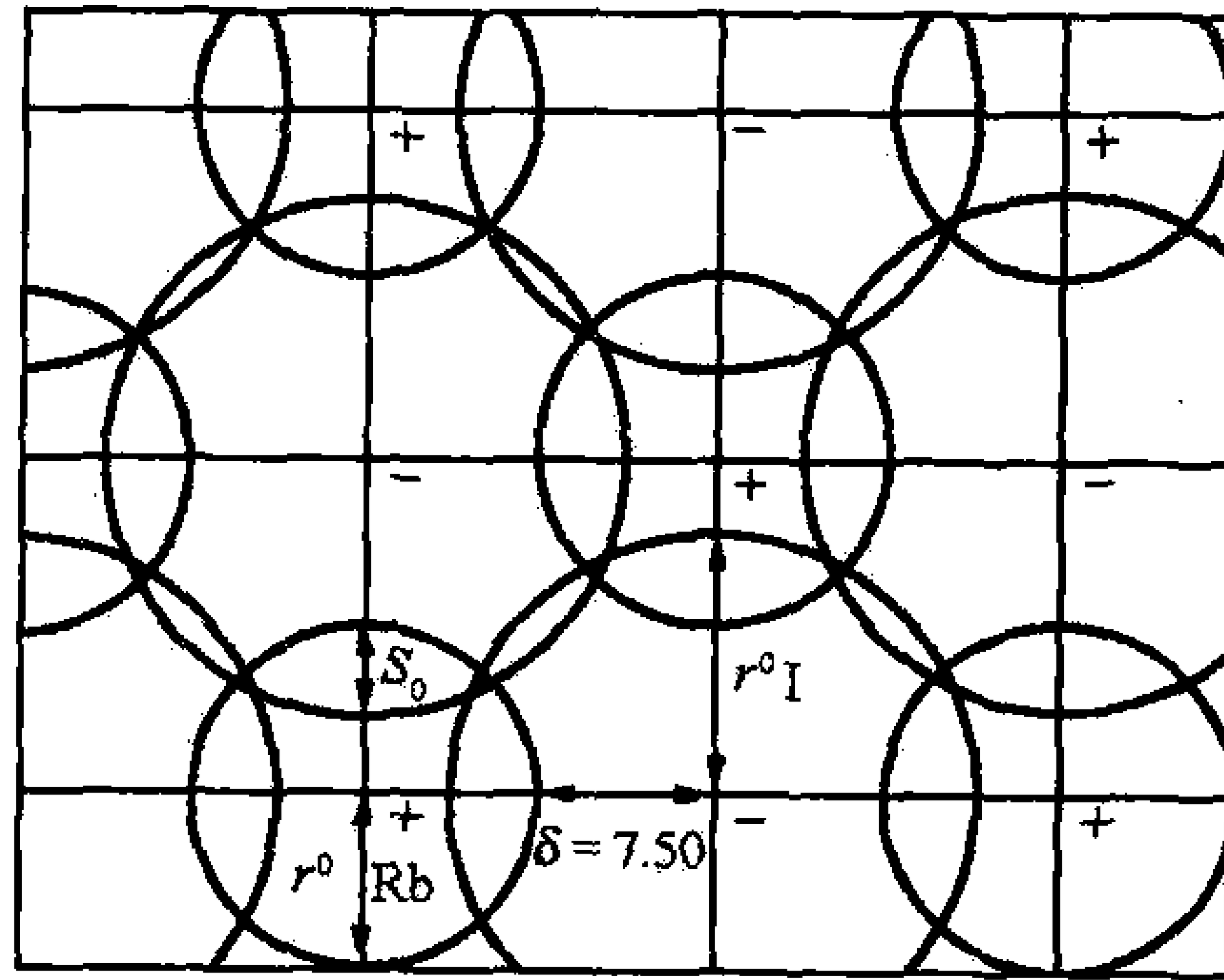


图 1 RbI 立方平面中的离子(詹森)

图 2 中零点轴线以下的曲线相应的能量项为吸引性的，以上的为排斥性的. 当晶格常数值很大时，只有吸引的马德隆项起作用. 当晶格常数较小时，总和的曲线升到轴线以上，说明这里排斥力是主要的. 该曲线与轴线的交点相应于平衡位置. 我们注意到在各种能量项中只有动能(b)给出排斥力. 因此最终是由泡利(W. Pauli)原理决定了晶格的体积.

除马德隆项以外所有其他能量都是很短程的. 曲线Ⅴ给出所有短程力之和；可以看出它总是排斥性的. 通常把这些力统一考虑为一项，并有若干不同的命名，如排斥力、交换排斥力、第二类范德瓦尔斯力或重叠力. 我们将采用最后一种命名，它似乎最为恰当. 由于重叠力的短程性质，内聚能(从自由离子形成晶格时释放的能量)主要来自马德隆项的贡献. 总内聚能在数值上等于总和曲线Ⅶ与轴之间的面

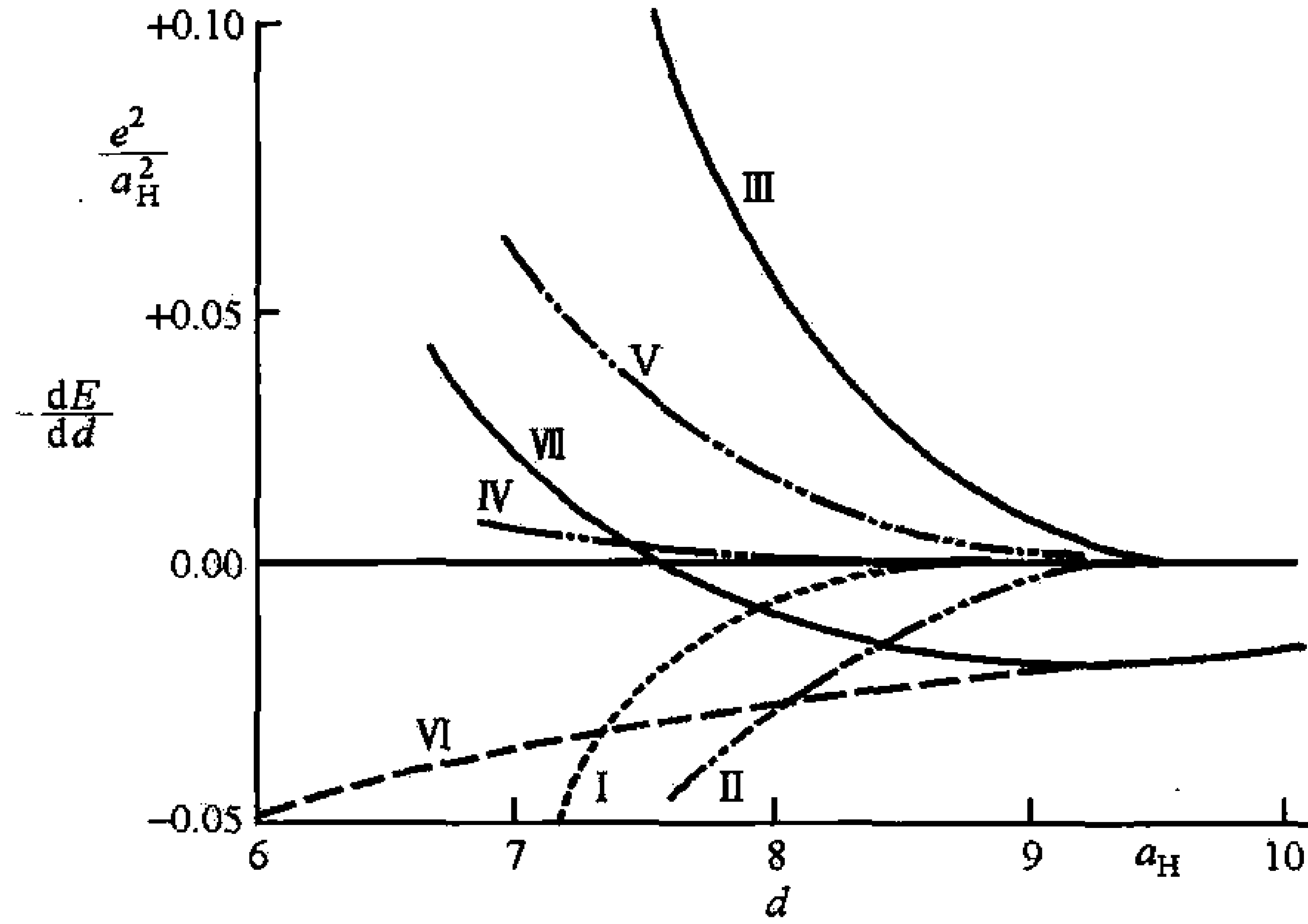


图 2　RbI 各种能量的负微商，a_H 为氢半径(詹森)

积；以曲线Ⅴ下面的面积所代表的重叠力的贡献显然很小，因为曲线的侧向延伸很有限.

虽然波动力学的方法应当同以上的考虑有密切关系，但似乎不可能把个别的能量项同已知数据作细致的比较，因为泡利原理要求自由离子波函数重新分布，从而难于如以上所做的那样将各种物理因素区别开来. 勒夫丁特别强调了运用波动力学方法所得的一个结果，即一部分内聚能不可能由粒子对之间的相互作用来解释. 勒夫丁认为，这一部分可达总内聚能 10%的数量级！

范德瓦尔斯晶体. 在电中性分子构成的晶体中马德隆项消失了. 但如果分子不是球对称的话，静电相互作用并非完全不存在. 根据静电学原理，像分子内部的这种局域电荷分布可由其多极矩来描述. 如以 e_i 表示在位置 $\boldsymbol{x}^i$(将分子内一个适当的中心取为原点)的电荷元，**多极矩**可定义为一矢量或二阶和高阶张量：

$$\left.\begin{aligned} m_\alpha &= \sum_i e_i x_\alpha^i \qquad (\text{偶极矩}), \\ q_{\alpha\beta} &= \sum_i e_i x_\alpha^i x_\beta^i \quad (\text{多极矩}). \end{aligned}\right\} \tag{1.6}$$

考虑两个中性分子 1,2，它们相对于各自的中心具有矩 $m_\alpha^1, q_{\alpha\beta}^1$ 和 $m_\alpha^2, q_{\alpha\beta}^2$，且以 $\boldsymbol{R}$ 表示连续两个中心(从 1 至 2)的矢量. 两分子间的库仑能可以矩的形式表示为

$$\begin{aligned} &-\sum_{\alpha,\beta} m_\alpha^1 m_\beta^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial y_\alpha \partial y_\beta}\frac{1}{|\boldsymbol{y}|}\right]_{\boldsymbol{y}=\boldsymbol{R}} \\ &\quad -\frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta,\gamma}(m_\alpha^1 q_{\beta\gamma}^2 - m_\alpha^2 q_{\beta\gamma}^1)\left[\frac{\partial^3}{\partial y_\alpha \partial y_\beta \partial y_\gamma}\frac{1}{|\boldsymbol{y}|}\right]_{\boldsymbol{y}=\boldsymbol{R}} \\ &\quad +\frac{1}{4}\sum_{\alpha,\beta,\gamma,\lambda} q_{\alpha\beta}^1 q_{\gamma\lambda}^2 \left[\frac{\partial^4}{\partial y_\alpha \partial y_\beta \partial y_\gamma \partial y_\lambda}\frac{1}{|\boldsymbol{y}|}\right]_{\boldsymbol{y}=\boldsymbol{R}} - \cdots. \end{aligned} \tag{1.7}$$

此式直接由对两分子电荷元的坐标展开得到. 其级数的收敛性明显地依赖于分子大小与其间矩$|\boldsymbol{R}|$之比. 级数中不同的项可看成两分子间各种多极矩的相互作用. 例如,展开式中二次项、三次项和四次项即分别相应于偶极-偶极、偶极-四极和四极-四极相互作用.

对于电荷连续分布的分子,(1.6)式对电荷元的求和就变成对电荷密度的积分. 相应的相互作用能(1.7)式将称为静态库仑相互作用能;其缘由马上就会清楚.

静态多极矩相互作用看来决不是中性分子晶体主要的内聚力. 伦敦(F. London)①已说明通常对中性饱和分子间内聚起作用的是一种不同性质的力,即**范德瓦尔斯力**. 范德瓦尔斯力是与多极相互作用密切相关的. 事实上,只要对多极相互作用予以量子力学考虑,即可得到这种力. 这样(1.7)式就应看做量子力学算符,e_i和$\boldsymbol{x}^i$表示电子的电荷和位置矢量,能量的一级微扰即可由计算(1.7)式在系统未微扰波函数下的平均值而获得. 未微扰波函数简单地就是未微扰分子 1 和 2 的电子波函数之积(把核看做固定的). 从而其一级能恰好就是以上所述的静态库仑相互作用.

将微扰计算做到二级即可得到范德瓦尔斯相互作用. 让我们来考虑偶极-偶极相互作用. 如以i,j分别表示未微扰分子的电子态,以i',j'表示激发态,则二级能量为

$$E^{(2)}=\sum_{i'}{}'\sum_{j'}{}'\frac{\left|\sum_{\alpha,\beta}\langle i\,|m_\alpha^1|\,i'\rangle\langle j\,|m_\beta^2|\,j'\rangle\left[\frac{\partial^2}{\partial y_\alpha\partial y_\beta}\frac{1}{|\boldsymbol{y}|}\right]_{y=\boldsymbol{R}}\right|^2}{E_i+E_j-E_{i'}-E_{j'}},\tag{1.8}$$

求和号上一撇表示不包括$i'=i$和$j'=j$. $E_i,E_j,E_{i'},E_{j'}$是未微扰分子的本征值,$\langle i|m_\alpha^1|i'\rangle$,$\langle j|m_\beta^2|j'\rangle$分别是分子 1 中状态$i,i'$间的偶极矩阵元和分子 2 中状态$j$,$j'$间的偶极矩阵元. 一般来说,$E^{(2)}$不仅依赖于分子间距,而且与分子相对于连接它们的矢量$\boldsymbol{R}$的取向有关. 为避免这种复杂性,我们将上式对分子的各种取向求平均. 由于分子旋转时矩阵元像矢量分量一样变换,可以直截了当地求得二级能量的平均值为

$$\left.\begin{aligned}\overline{E^{(2)}}&=-\frac{2B}{3R^6}\quad(R=|\boldsymbol{R}|),\\ B&=-\sum_{i'}{}'\sum_{j'}{}'\frac{\left(\sum_\alpha|\langle i\,|m_\alpha^1|\,i'\rangle|^2\right)\left(\sum_\beta|\langle j\,|m_\beta^2|\,j'\rangle|^2\right)}{E_i+E_j-E_{i'}-E_{j'}}.\end{aligned}\right\}\tag{1.9}$$

该平均值反比于分子间距$\boldsymbol{R}$的 6 次方. 而且,如果分子处在基态,则(1.9)式分母都是负的;$\overline{E^{(2)}}$因而是负的. 这样相应的范德瓦尔斯力就是吸引性的.

除了最简单的情形以外,(1.9)式对实际计算都太复杂了. 对常数B已提出各

① F. London, *Zeit. f. Phys. Chem.* **11**, 222 (1930).

种粗略的近似；很难判断哪一种较为精确(参看马根诺(H. Margenau)[①]对这个问题的评述). 我们这里介绍伦敦[②]的一种方法，他把范德瓦尔斯力同分子的极化率联系起来.

为了得到伦敦近似，假定具有大矩阵元，因而对(1.9)式中的求和实际有贡献的激发态 i' 和 j'，都集中在较窄的能量范围内. 进而可认为(1.9)式的分母对所有重要的项都近似相等，这样就可以得到

$$B \simeq \frac{\left[\sum_{i'}{}'\left(\sum_{\alpha} |\langle i | m_\alpha^1 | i' \rangle|^2\right)\right]\left[\sum_{j'}{}'\left(\sum_{\beta} |\langle j | m_\beta^2 | j' \rangle|^2\right)\right]}{\Delta_1 + \Delta_2}, \quad (1.10)$$

式中 Δ_1, Δ_2 是重要的 i', j' 状态组之激发能的近似值.

(1.10)式与分子的电极化率密切相关. 例如，设想将分子 1 置于一均匀电场 $\mathscr{E}$ 中. 取相互作用能

$$-\sum_{\alpha,i} e_i x_\alpha^i \mathscr{E}_\alpha = -\sum_\alpha m_\alpha^1 \mathscr{E}_\alpha$$

作为微扰，得到分子的一级微扰波函数为

$$\psi_i + \sum_{i'}{}' \frac{-\left(\sum_\alpha \langle i' | m_\alpha^1 | i \rangle \mathscr{E}_\alpha\right)}{E_i - E_{i'}} \psi_{i'},$$

其中函数 $\psi_i, \psi_{i'}$ 是未微扰分子的电子波函数. 相应的偶极矩平均值为

$$\begin{aligned} \overline{m}_\alpha &= m_\alpha^{(0)} + m_\alpha^{(1)} \\ &= \langle i | m_\alpha^1 | i \rangle - 2 \sum_{i'}{}' \frac{\langle i | m_\alpha^1 | i' \rangle \sum_\beta \langle i' | m_\beta^1 | i \rangle \mathscr{E}_\beta}{E_i - E_{i'}} \end{aligned}$$

(这里假定矩阵元为实值)；其第一、第二两项分别相应于未微扰分子的永久偶极矩 $m^{(0)}$ 和电场感生的偶极矩 $m^{(1)}$. 采用求得(1.10)式的同样假设，可以把感生偶极矩分量写为

$$m_\alpha^{(1)} = \frac{2 \sum_{i'}{}' \langle i | m_\alpha^1 | i' \rangle \sum_\beta \langle i' | m_\beta^1 | i \rangle \mathscr{E}_\beta}{\Delta_1}. \quad (1.11)$$

为避免取向效应，我们考虑沿电场方向的感生矩并对各种分子取向的值求平均. 结果为

$$\frac{2}{3} \frac{\sum_{i'} \sum_\alpha |\langle i | m_\alpha^1 | i' \rangle|^2}{\Delta_1} |\mathscr{E}| = \alpha_1 |\mathscr{E}|. \quad (1.12)$$

比例常数 α_1 即极化率. 用极化率取代(1.10)式中的矩阵元之和，就得到范德瓦尔

---

① H. Margenau, *Rev. Mod. Phys.* **11**, 1 (1939).

② F. London, *Zeit. f. Phys.* **63**, 245 (1930).

斯势的伦敦近似

$$\frac{C}{R^6},\quad C=-\frac{2}{3}B=-\frac{3}{2}\left(\frac{\Delta_1\Delta_2}{\Delta_1+\Delta_2}\right)\alpha_1\alpha_2. \tag{1.13}$$

偶极矩阵元决定辐射的吸收；因此应以分子的最强吸收频率选取能量 Δ_1，Δ_2. 若该频率未知，则 Δ_1，Δ_2 可近似取为相应分子的离化势. 表 2 中给出马根诺[①]以上述公式计算的某些相似分子的 C 值；这些值与用其他近似所得值的平均差异约为 20%.

表 2 范德瓦尔斯势的理论值*

物质	C/erg · cm^6	C'/erg · cm^6	C''/erg · cm^6	d/cm
H	6.1×10^{-60}	32.6×10^{-76}	83.1×10^{-92}	2.3×10^{-8}
He	1.23	1.89	1.65	1.24
Ne	4.67	6.9	5.3	1.48
A	55.4	120	136	1.47
Kr	107	275	370	1.6
Xe	233	710	1120	1.74
H_2	11.4	31	45	1.65
N_2	57.2	120	130	1.45
O_2	39.8	96	120	1.55
CO_2	152	410	590	1.64
CH_4	112	310	440	1.66
NH_3	70	236	410	1.84
Cl_2	321	1000	1630	1.76
HCl	111	320	480	1.69
HBr	185	600	1000	1.8
HI	370	1360	2700	1.92

* 1 erg$=10^{-7}$ J. ——译者注

对偶极-四极和四极-四极相互作用作类似考虑可得附加的范德瓦尔斯势

$$-\frac{C'}{R^8},\quad -\frac{C''}{R^{10}},$$

它们分别反比于距离的 8 次方和 10 次方. 马根诺[②]对 C'，C''常数的估算也列于表 2 中. 这些数值也许是不可靠的；但它们给出各种范德瓦尔斯势的相对大小. 同一表中 d 行内的数值是偶极-四极势与偶极-偶极势相等时的距离. 从这些数值可以预期：即使对最近邻情形，偶极-四极势也只是偶极-偶极势很小的一部分. 当分子间相距更远时，除偶极-偶极项以外的所有项都很快变得微不足道.

---

① 参见 F. London, *Zeit. f. Phys.* **63**, 245 (1930).

② H. Margenau, *Rev. Mod. Phys.* **11**, 1 (1939).

至此我们仅考虑了一对分子．如果我们类似地把微扰论应用于一组分子，就会直接得出[①]其结果近似等于分子对之间相互作用的总和．换句话说，范德瓦尔斯势近似是相加性的．

固化的稀有气体是范德瓦尔斯晶体的理想例子；对于中性球对称原子，静态库仑相互作用是完全不存在的，在原子相互重叠之前唯一起作用的吸引力来自范德瓦尔斯势．重叠引起的附加力同离子晶体的情形完全相同，由(a)，(b)，(c)三项构成，并具有排斥性．范德瓦尔斯晶体作为一类晶体，其特征在于由中性饱和分子所形成．如上所述，这类分子主要靠范德瓦尔斯力聚拢在一起．表3中列出对若干简单分子晶体由伦敦所计算的范德瓦尔斯相互作用能与实验测定的内聚能的比较．这些计算以相当粗糙的假设为基础，因此其具体的数值意义不大．但无论是计算值数量级的大小，还是不同物质间正确的相对大小，都清楚地表明这些晶体的内聚主要基于范德瓦尔斯力．

表3 范德瓦尔斯晶体的内聚能

物　质	计算的范德瓦尔斯能 /kcal・mol^{-1}	内聚能的实验值 /kcal・mol^{-1}
Ne	0.47	0.59
N_2	1.64	1.86
O_2	1.69	1.89 2.06
Ar	2.08	2.03
CH_4	2.42	2.70
NO	2.89	4.29

初看起来令人惊讶的一点是具有偶极矩的分子之多极静态相互作用并不更为重要．例如偶极-偶极静态相互作用

$$-\sum_{\alpha,\beta} m_\alpha^1 m_\beta^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial y_\alpha \partial y_\beta} \frac{1}{|\mathbf{y}|} \right)_{y=R}$$

一般随距离的负三次方变化；其长程性质似乎有利于对内聚能有更大贡献．之所以并非如此的解释是这种相互作用有强烈的方向依赖性．与范德瓦尔斯相互作用不同，静态相互作用在对各种分子取向取平均时互相抵消．位于晶格中的分子不可能总是取有利的相对取向．

总而言之，对于由饱和基元组成的晶体，可以用微扰论来计算相互作用能．在晶格常数较大的情形下，一级微扰简单地给出经典的库仑相互作用，二级微扰则给

① F. London, *Zeit. f. Phys.* **63**, 245 (1930)；关于对相加法则偏离的估计，见黄昆和李爱扶，中国物理学报(1951).

出范德瓦尔斯吸引.如果基元是荷电的,那么前者占优势,并且主要由马德隆项构成(离子晶体);如果基元是电中性的,那么后者占优势(范德瓦尔斯晶体).当原子(离子或分子)开始重叠时,依照不相容原理,一级微扰引出强烈的排斥(重叠力);范德瓦尔斯力的表达式是以多极矩展开为基础的二级微扰的结果,对这样相互靠近的原子是不太适用的.然而对四极-偶极势和偶极-偶极势的比较表明,多极矩展开并不完全失效,或许是由于偶极-偶极势给出了正确的数量级.

关于价键晶体和金属我们只提一下与上述讨论有关的方面.

在这些固体中,其构成原子的电子云彻底地重新分布,即当原子相互接近时电子不再归属于单个的原子,其间的相互作用即使在近似的情形下也不能被认为是发生在原子对之间.在价键晶体中,电子由近邻原子共有而形成价键.一个原子所能形成的键的数目是限定的;因此,离子晶体和范德瓦尔斯晶体倾向于具有大量最近邻的晶格结构,而价键晶体中原子近邻的最大数目等于它所能形成的价键数目.而且,一个原子与其不同的近邻间的作用是相互关联的.价键最突出的特点是它的方向性;原子有很强的选择性将其近邻维持在特定的、相对固定的方向.但价键晶体与离子晶体及范德瓦尔斯晶体也有一个共同的性质,即晶格在总体上都被认为是饱和的.也就是说,价键晶体中原先不饱和的基元一旦形成晶格后就变成饱和的了.以后将会看到,由于这个事实,我们可以认为晶格对核的运动具有一个有效势函数.这样一个势函数的存在为本书第二篇对晶格的普遍的数学处理提供了基础.从形式上来看,价键晶体与离子晶体及范德瓦尔斯晶体的区别仅在于在明确表述势函数方面更为复杂而已,这种区别丝毫不影响普遍理论本身.

由于金属作为一类固体与其他固体是如此不同,我们不打算将其纳入我们的处理之中.不仅金属中基本的束缚力与其他固体中完全不同,而且许多具有特殊兴趣的金属性质在其他类型的固体中也不具备.从这个角度来对比金属和价键晶体是有意思的:尽管它们都由非饱和基元组成,但价键晶体总体上是饱和的,金属晶格则不然.事实上,金属中邻近基态的电子能级形成了一个实际是连续的带.金属的所有特性都是金属晶格非饱和性的结果.电子能带的出现排除了借助一个势函数来考虑核运动的可能性.值得注意的是,在金属导电理论中采用了借助有效势函数推导出的晶格振动的通用概念.实际的情形是,晶格振动并不形成一封闭系统,因为在电子与核运动之间有连续的能量交换.或许对这种状况加以仔细订正能够给出超导现象的一种解释,弗勒利希(H. Fröhlich)①新近发展的理论实际上提出了这种建议.

① H. Fröhlich, *Phys. Rev.* **19**, 845 (1950); *Proc. Roy. Soc.* A, **215**, 291 (1952).

2 离子半径

表 4 中列出詹森计算的碱金属和卤素自由离子的半径. 这些数值除了能给出离子广延程度的大致概念之外,并没有什么特别的意义,因为实际的波动力学密度并不具有唯一确定的半径. 但根据这些半径值,詹森表述了如何由贯穿距离来计算平衡状态下晶格中最近邻的间距. 贯穿距离定义为

$$s(A^+B^-) = r_f(A^+) + r_f(B^-) - r_0(A^+B^-), \tag{2.1}$$

式中 $r_f(A^+)$,$r_f(B^-)$分别为所涉及的碱金属和卤素离子的半径,$r_0(A^+B^-)$是最近邻距离. 因此 $s(A^+B^-)$就是最近邻离子互相透叠程度的度量. 卤化碱的 $s(A^+B^-)$示于图 3 中,同一曲线上的诸点属于具有同一碱金属离子的晶格.

表 4 自由离子半径与相加半径 (原子单位)

	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
自由半径	2.85	3.25	3.65	3.85	5.10	5.35	5.50	5.65
相加半径	2.08	2.30	2.53	2.65	4.06	4.41	4.64	4.85

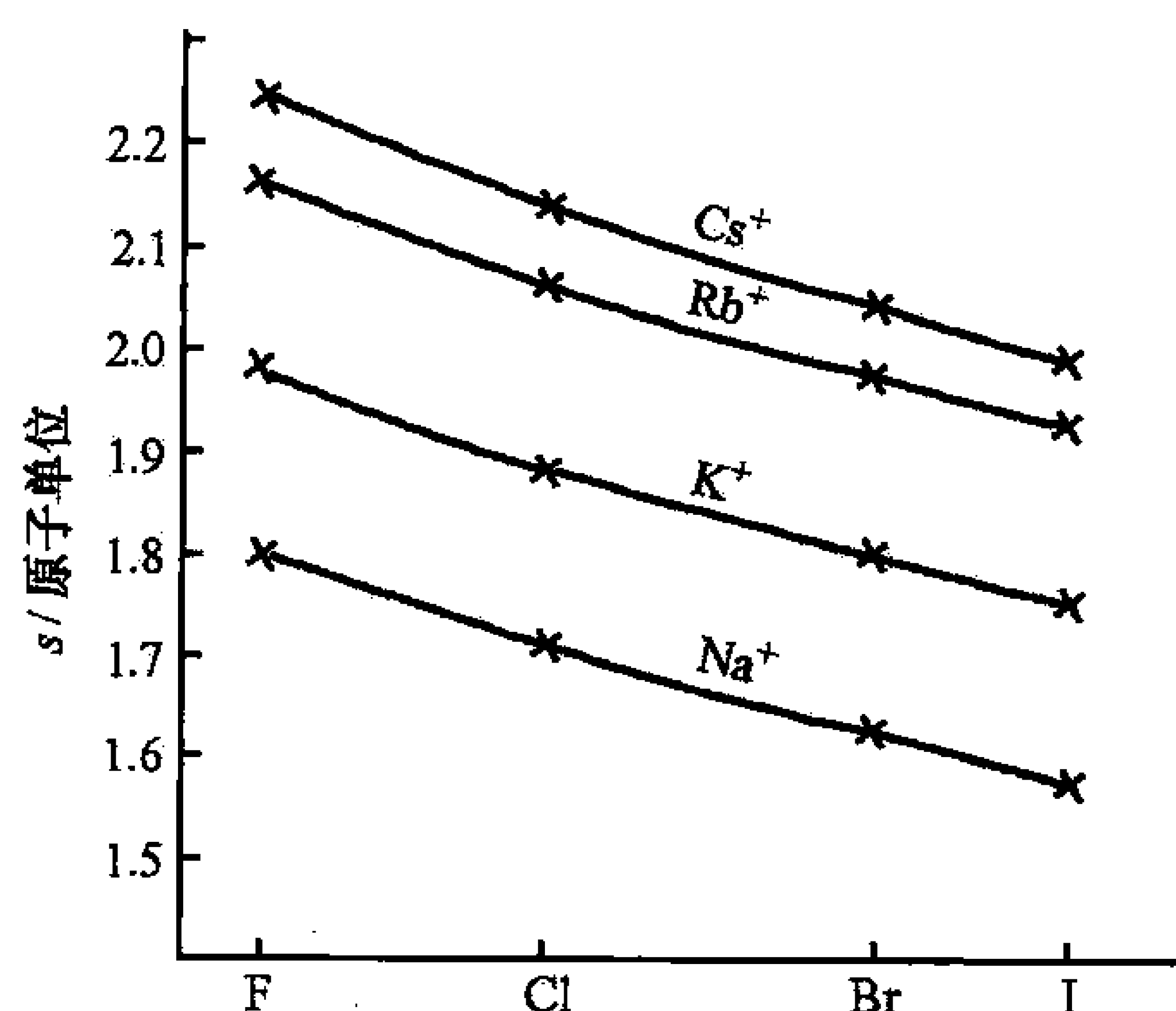


图 3 卤化碱的贯穿距离 $s(A^+B^-)$(詹森)

从这些曲线,可以推导出一个很有趣的定则. 我们注意到只要将这些曲线作竖直位移就可以使它们完全吻合. 现在来想象一下这种位移,以$-\delta(A^+)$代表与碱金属 A^+相关的曲线的位移. 在这条统一的曲线上,每种卤素离子相应于一个单独的点;我们以 $\delta(B^-)$ 表示相应于离子 B^-之点的坐标. 这样贯穿距离就可直接写成

$$s(A^+B^-) = \delta(A^+) + \delta(B^-). \tag{2.2}$$

下面定义新半径来取代自由离子半径:

$$r(A^+) = r_f(A^+) - \delta(A^+); \quad r(B^-) = r_f(B^-) - \delta(B^-). \tag{2.3}$$

综合(2.1)和(2.2)式，得到

$$r_0(A^+B^-) = r(A^+) + r(B^-). \qquad (2.4)$$

这样定义的半径就使卤化碱中最近邻距离简单地由所涉及的两种离子半径之和给出. 当然，竖直位移$-\delta(A^+)$并不是唯一的，对所有$\delta(A^+)$加一任意常量也不会影响以上论证；其结果只是使正离子半径增加一常量而所有负离子半径都减小同一常量. 表4中在"相加半径"行目之下给出了一组$r(A^+)$和$r(B^-)$的可能值. 表5中收集了詹森对最近邻距离的理论计算. 该表同时还给出表4所列的相应的相加半径之和作为比较. 这两组值几乎一致、但不严格相等，原因是图3中各曲线也只能达到近似的而非完全的重合.

表5 最近邻距离与相加半径和 (原子单位)

		Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
F^-	最近邻距离	6.15	6.30	6.60	6.75
	$r(A^+)+r(B^-)$	6.14	6.36	6.59	6.71
Cl^-	最近邻距离	6.50	6.70	6.95	7.10
	$r(A^+)+r(B^-)$	6.49	6.71	6.94	7.06
Br^-	最近邻距离	6.75	6.95	7.20	7.35
	$r(A^+)+r(B^-)$	6.72	6.94	7.17	7.29
I^-	最近邻距离	7.05	7.20	7.50	7.65
	$r(A^+)+r(B^-)$	6.93	7.15	7.38	7.50

这种相加定则首先是由晶体学家发现的，它对广阔范围内的晶体点阵都近似成立，从有助于结晶学分析来说，是很有价值的. 对于一个实际的晶体，如果两种离子半径之比已知，则可以从观测到的晶格常数确定它们相应的半径值. 瓦萨斯谢纳(J. A. Wasastjerna)[①]假定离子半径标志其电子轨道的范围，从而由离子的摩尔[②]折射度(它大致正比于离子体积)间接得到离子半径比值，并用这种方法求得若干一价和二价离子的半径. 后来戈尔德施密特(V. M. Goldschmidt)[③]以相加定则为判据，通过对晶格常数经验数据的透彻分析而得到大量离子的适宜的半径值. 如以上对詹森理论结果的分析所表明的，对任一相加系统(如卤化碱)，满足相加定则的半径值可以有一任意相加常数的不确定性，因此戈尔德施密特在选定其半径值时做到使F^-和O^{--}的值与瓦萨斯蒂尔纳给出的值相符. 这样得到的相加半径一般即称为戈尔德施密特半径；表6中收集了若干离子的戈尔德施密特半径.

① J. A. Wasastjerna, *Soc. Sci. Fenn. Comm. Phys. Math.* **38**, 1 (1923).

② "摩尔"也称为"克分子". ——译者注

③ V. M. Goldschmidt, *Skrifter det Norske Videnskaps Akademic* (1926), No. 2; (1927) No. 8.

表 6　离子半径　　(以 Å 为单位)

			Li^{+}	Be^{++}		
泡令 单价的			0.60	0.44		
泡令 晶体的			0.60	0.31		
戈尔德施密特			0.78	0.34		
	O^{--}	F^{-}	Na^{+}	Mg^{++}	Al^{3+}	Si^{4+}
泡令 单价的	1.76	1.36	0.95	0.82	0.72	0.65
泡令 晶体的	1.40	1.36	0.95	0.65	0.50	0.41
戈尔德施密特	1.32	1.33	0.98	0.78	0.57	0.39
	S^{--}	Cl^{-}	K^{+}	Ca^{++}	Sc^{3+}	Ti^{4+}
泡令 单价的	2.19	1.81	1.33	1.18	1.06	0.96
泡令 晶体的	1.84	1.81	1.33	0.99	0.81	0.68
戈尔德施密特	1.74	1.81	1.33	1.06	0.83	0.64
	Se^{--}	Br^{-}	Rb^{+}	Sr^{++}	Y^{3+}	Zr^{4+}
泡令 单价的	2.32	1.95	1.48	1.32	1.20	1.09
泡令 晶体的	1.98	1.95	1.48	1.13	0.93	0.80
戈尔德施密特	1.91	1.96	1.49	1.27	1.06	0.87
	Te^{--}	I^{-}	Cs^{+}	Ba^{++}	La^{3+}	Ce^{4+}
泡令 单价的	2.50	2.16	1.69	1.53	1.39	1.27
泡令 晶体的	2.21	2.16	1.69	1.35	1.15	1.01
戈尔德施密特	2.11	2.20	1.65	1.43	1.22	1.02

泡令(L. Pauling)[①]以半理论的方法推导出类似的半径值.与上述对詹森结果的分析不同,严格来说泡令的工作并没有从理论上表明相加定则应当成立;他只是说明,以某种理论上看来可行的方法是可以推导出一定的半径值的,而借助这些半径值并利用相加定则即在事实上可满意地获得实验所测的晶格常数.

让我们以泡令的方法来考虑属于同一等电子系列的离子(即具有相同电子数的离子,如 N^{---},O^{--},F^{-},Ne,Na^{+},Mg^{++},Al^{+++},…).如果我们认为离子中的电子是在某个相应的有效电荷所形成的库仑电场中运动,那么所有这些离子的最外电子都具有相同的总量子数,而且相应的有效电荷可以写成 $Z-S$,系列中相邻离子的 Z 值相差1,S 是屏蔽常数,可由不同方法近似确定.相应的波函数的线性尺度大致反比于有效电荷 $Z-S$(对球对称波函数有严格的反比关系).泡令即据此确

① L. Pauling, *Nature of the Chemical Bond* (1948)(2nd ed.), pp. 343—347.

定了一组反比于 $Z-S$ 的半径值，其比例常数的选择，要使某一系列离子所形成的卤化碱(例如类 Ne 系列的 NaF)按相加法则求得的晶格常数值与经验值相符. 利用 NaF，KCl，RbBr，以及 CsI(假定它具有 NaCl 结构，并且晶格常数的设定值也选择得当)的经验晶格常数，泡令以上述方法确定了具有 Ne，Ar，Kr，Xe 结构的一组离子的半径值. 他把它们称为**单价半径**. 由于平衡晶格常数不仅取决于重叠力，也取决于吸引性的马德隆项，而对于一个等电子系列，马德隆项随离子电荷变化而依次稳定地增加，所以单价半径与戈尔德施密特半径不能直接相比较. 泡令对单价半径的解释是，对于这种半径来说，如果晶体结构是 NaCl 型，其马德隆项具有单价半径相应的值，则相加定则成立.

能与戈尔德施密特半径(泡令称之为**晶体半径**)相比的半径可以从单价半径中推出来. 我们首先想象一个虚构的、具有单价马德隆项的晶格，然后再求出当马德隆项提高到正确值时晶格常数应如何修正. 这显然取决于重叠力的性质. 下节中将引入重叠力的适当表述，并介绍泡令把单价半径转变成晶体半径的方法. 泡令的单价半径及晶体半径值也收集在表 6 中. 可以看出其晶体半径值总的来说是与戈尔德施密特半径值相符的.

表 7 最近邻距离观测值①与泡令半径求和值 (以 Å 为单位)

		Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
F^-	半径之和	1.96	2.31	2.69	2.84	3.05
	观测距离	2.01	2.31	2.97	2.82	3.01
Cl^-	半径之和	2.41	2.76	3.14	3.29	..
	观测距离	2.57	2.81	3.14	2.29	..
Br^-	半径之和	2.55	2.90	2.28	3.43	..
	观测距离	2.75	2.98	3.29	3.43	..
I^-	半径之和	2.76	3.11	3.49	3.64	..
	观测距离	3.02	3.23	3.53	3.66	..

表 7 中将实验确定的卤化碱的最近邻离子距离与所涉及的离子的泡令半径之和作了比较.

3 晶格能的启发式表述

在离子晶格和范德瓦尔斯晶格中的主要相互作用，即静态库仑相互作用、范德

① 这里的值与表 5 中的理论值不符，说明虽然詹森的结果满足相加定则，其绝对数值并不精确；这是近似理论处理常见的情形，詹森本人曾用不同的方法考虑过相加定则(H. Jensen, G. Meyer-Gossler, H. Rohde, *Zeit. f. Phys.* **110**, 277 (1938))；那里给出的分析和能量计算比较相符.

瓦尔斯相互作用和重叠力，实质上都是两体力. 如果晶格的两种粒子都是球对称的，其相互作用能就是它们之间距离的函数 $\phi(r)$（中心力）；具有稀有气体结构的简单离子，或许还有能自由转动（量子力学零点运动）的自由基，都属于这种情形. 相加性两体相互作用的概念当然只是近似的；事实上如我们已提到过的，勒夫丁的波动力学计算已表明有相当成分的晶格内聚能不能以两体作用来表示. 而且在离子晶体中，一个离子可能被晶格中其他离子所形成的合成电场所极化. 这种极化对晶格能的影响不是两体相互作用性质的. 以三粒子 1,2,3 的情形来说：1 和 2 之间的相互作用直接与第 3 个粒子对这两个粒子引起的极化有关. 然而在很多简单格子中，极化效应被结构的高对称性大大抑制了；虽然电场不可能在整个离子范围中都抵消为零，但假如离子足够对称地位于晶格之中，电场在其中心处会抵消为零，极化效应很弱[①]. 仅当这种晶格发生畸变而破坏了对称性时，才会出现明显的极化；后面我们将有机会讨论出现这种性质的情形.

相互作用势 $\phi(r)$（假定为中心势）是吸引部分（马德隆项和范德瓦尔斯项）及排斥部分（重叠项）之和；如前所述，对重叠项的理论考虑没有得到简单的表达式，当实际上不可能对重叠势进行理论计算时，一般都借助于某种简单表示，以达到启发性论述的目的. 在历史上[②]，这种简单表示实际上比第 1 节中介绍的细致的理论考虑出现得更早. 这是不奇怪的，因为固态的存在本身就证明有某种吸引力；而且，显然必定有某种机制起作用来限制原子的集聚. 因而在最初对这些力的尝试性表示中，原子被描写为刚性球体，彼此间以反比于距离一定方次的力相吸引. 然而这种原子的概念与所有固体都或多或少可被压缩的事实相矛盾；因此它只在粗略考虑气体行为以及分子和固体中原子之几何位形时才有一定用处. 作为更可接受的重叠能的形式，以下两种表达式是经常采用的：

$$b/r^n, \tag{3.1a}$$

$$\lambda e^{-r/\rho}, \tag{3.1b}$$

表达式中的常数要借助于经验数据来确定. 量子力学计算的结果倾向于指数形式，而负幂形式的优点则是简单易处理.

在(3.1a)式基础上，伦纳德-琼斯（Lennard-Jones）通过对气体行为的充分考察研究了原子力[③]. 一种由无相互作用分子构成的假想气体服从**理想气体**的状态方程

$$p = \nu kT$$

---

① T. Neugebauer, P. Gombás, *Zeit. f. Phys.*, **89**, 480 (1934).

② 这个领域中先驱的工作为 G. Mie, *Ann. d. Phys.* (4) **11**, 657 (1903); E. Grüneisen, 同前, **26**, 293 (1908); **39**, 257 (1912); M. Born, A. Landé, *Verh. d. D. Phys. Ges.*, **20**, 210 (1918); M. Born, 同前, **21**, 13 (1919). 有关发展的论述见玻恩在《数学百科全书》第 V 卷的文章（或单独印出的书（Teuber, 1923）：Atomtheorie des festen Zuslandes.

③ 参看 R. H. Fowler, *Statistical Mechanics* (1929), chap. x, 从中可查阅原始文献索引.

$$\{k(\text{玻尔兹曼(Boltzmann) 常数}) = 1.3806\ \text{erg/度}\},\tag{3.2}$$

式中 ν 是单位体积的分子数. 可以通过观测到的实际气体对理想气体的偏离来研究原子力. 实际气体的状态方程可表述为以下形式:

$$p = \nu kT\{1 + \nu B'(T) + O(\nu^2) + \cdots\}.\tag{3.3}$$

括号中第二项代表对(3.2)式的最重要偏离. 由统计力学①可知,如果忽略量子效应(在足够高温度下可允许如此),则温度的函数 $B'(T)$ 通过下式与相互作用能 $\phi(r)$ 相联系

$$B'(T) = 2\pi\int_0^\infty r^2(1 - e^{-\phi(r)/kT})\mathrm{d}r.\tag{3.4}$$

显然当 $\phi(r)=0$ 时被积函数为零;因此,不严格地说,$B'(T)$ 给出了围绕一个分子的体积,在该体积中分子相互作用能仍足以与 kT 相比. $B'(T)$ 与通常由实验测量的第二位力系数有很简单的关系.

能够研究的最简单情形是稀有气体,在这种情形下可令

$$\phi(r) = -\frac{c}{r^6} + \frac{b}{r^n},\tag{3.5}$$

其中第一项代表吸引的范德瓦尔斯势. 常数 n,b,c 的选取必须使由(3.4)式计算出的 $B'(T)$ 值与从观测数据推导出的值符合. 如伦纳德-琼斯的工作所表明的,虽然对于给定的 n,常数 b 和 c 的确定具有合理的精度,但指数 n 本身的选择却带有相当的任意性. 表 8 列出由白金汉(R. A. Buckingham)②确定的 Ne 和 Ar 的若干组可能的 n,b,c 值.

表 8 Ne 和 Ar 的重叠力与晶格性质

	b /erg · cm^n	c /erg · cm^6	r_0 /10^{-8} · cm	u /eV 原子$^{-1}$	晶格能 /cal · mol^{-1}
Ne 9	3.50×10^{-82}	1.45×10^{-59}	3.15	0.0224	517
Ne 10	7.32×10^{-90}	1.14×10^{-59}	3.09	0.0238	549
Ne 12	3.55×10^{-105}	8.32×10^{-58}	2.99	0.0264	609
Ne 14	1.82×10^{-120}	6.78×10^{-58}	2.92	0.0286	660
实验值	··	··	3.20	··	590
Ar 9	7.68×10^{-81}	1.70×10^{-58}	3.88	0.075	1730
Ar 10	2.05×10^{-88}	1.37×10^{-58}	3.82	0.0804	1854
Ar 12	1.62×10^{-103}	1.03×10^{-58}	3.72	0.0886	2042
Ar 14	1.365×10^{-118}	8.67×10^{-59}	3.58	0.121	2782
实验值	··	··	3.80	··	2030

① R. H. Fowler, *Statistical Mechanics* (2nd ed., Cambridge, 1936).

② R. A. Buckingham, *Proc. Roy. Soc.* A, **168**, 264 (1938).

除氦以外的所有稀有气体都在足够低的温度下(熔点：24 K(Ne),84 K(Ar),117 K(Kr),164 K(Xe))固化成面心立方结构(参看附录 I 的描述). 让我们借助于从气体数据确定的力来考虑晶体的性质. 可以引入一种标记简单格子中晶格粒子的系统方法. 我们注意到晶格结构本身提供了一种自然的坐标架(一般具有倾斜轴). 若取任意格点为原点，并以基矢量 $\boldsymbol{a}_1,\boldsymbol{a}_2,\boldsymbol{a}_3$ 作为沿各轴方向的长度单位，则相应的晶格粒子的坐标就是所有的 $\boldsymbol{l}(l^1,l^2,l^3)$ 取值. 如果一个元胞包含某一晶格粒子并位于其正象限，那么用标识该点的同一组数 $\boldsymbol{l}(l^1,l^2,l^3)$ 也可以来标识这个元胞. 以下称 $\boldsymbol{l}(l^1,l^2,l^3)$ 为晶格指数，元胞(0,0,0)为零元胞. 由于简单格子所有原子都是等同的，所以**每个原子**的晶格能 u 可以从原子(0,0,0)与所有其他原子的相互作用能得到；这样，如果原子 $\boldsymbol{l}$ 到原点的距离为 $r(\boldsymbol{l})$，则

$$u=\frac{1}{2}\sum_{l}{}'\phi(r(\boldsymbol{l}))=\frac{1}{2}\sum_{l}{}'\left\{-\frac{c}{r(\boldsymbol{l})^6}+\frac{b}{r(\boldsymbol{l})^n}\right\}, \tag{3.6}$$

求和号上一撇表示除 $\boldsymbol{l}=0$ 以外. 因子 1/2 是由于相互作用能 $\phi(r(\boldsymbol{l}))$ 被(0,0,0)和 (l^1,l^2,l^3) 两个原子均分. 在求和中以最近邻 r 为单位来表达 $r(\boldsymbol{l})$ 是方便的，因此我们改写为

$$\left.\begin{aligned} u(r)&=-\frac{A}{r^6}+\frac{B}{r^n},\\ A&=\frac{c}{2}\sum_{l}{}'\left(\frac{r}{r(\boldsymbol{l})}\right)^n,\quad B=\frac{6}{2}\sum_{l}{}'\left(\frac{r}{r(\boldsymbol{l})}\right)^n. \end{aligned}\right\} \tag{3.7}$$

我们注意到[$r/r(\boldsymbol{l})$]，并因而 A 和 B 中的求和项都是完全由结构所确定的纯数字；当晶格尺度因 r 的变化而改变时它们仍保持不变. 伦纳德-琼斯和英厄姆(A. E. Ingham)[①]曾介绍过这种点阵求和的有效方法，并针对简单立方、体心立方和面心立方结构以及 NaCl 类型的晶格特别计算出 n 直到 30 的下列形式的和

$$\sum_{l}{}'\left(\frac{r}{r(\boldsymbol{l})}\right)^n.$$

对于 NaCl 类型晶格，分别给出了一个 Na^+ 位与所有其他 Na^+ 位之间以及它与所有 Cl^- 位之间相互作用的求和. 根据他们的结果，如果 b 和 c 已知，则可立即求得 A 和 B 的值.

在静态平衡条件下，能量 $u(r)$ 必取极小值，因而 r 的平衡值为

$$r_0=\left\{\frac{nB}{6A}\right\}^{1/(n-6)}. \tag{3.8}$$

将此值代入(3.7)式，得到每个原子的晶格能为

$$u(r_0)=\frac{-A}{r_0^6}\left\{1-\frac{6}{n}\right\}. \tag{3.9}$$

① J. E. Lennard-Jones, A. E. Ingham, *Proc. Roy. Soc.* A, **107**, 636 (1925).

表 8 中还列出了由气体数据所容许的各组 n,b,c 值所对应的 r^0 值和内聚能 $-u(r_0)$ 值(以 cal/mol 为单位).

内聚能 $-u(r_0)$ 并不能与 0 K 的升华能直接比较,因为按照量子力学,即使在绝对零度也仍存在零点运动.表中给出的内聚能实验值是观测的升华能(外推到 0 K)加上零点能.可以看出,只要适当选择指数 n,可以保证使理论值与实验结果很好地符合.

在面心立方晶格中,每个原子有 12 个最近邻.如果在重叠能中除最近邻贡献以外都忽略不计,则有

$$B = \frac{b}{2}\sum_{l}{}'\left(\frac{r}{r(\boldsymbol{l})}\right)^n \simeq 6b.$$

将此结果与严格值(附录Ⅲ)相比较可以看出,当 $n=8,9,\cdots,14$ 时,最近邻的贡献占总重叠能的 94%,…,99.5%.

由于离子无气体数据可依,在离子晶体的情形中重叠力就只能从晶体数据自身来确定.在简单的二元盐中,离子具有电量相等符号相反的电荷 $\pm ze$(例如 NaCl,CsCl,ZnS,ZnO 结构);每个离子被 M(配位数)个具有相反电荷的第一近邻所围绕.如果我们忽略所有除最近邻以外的重叠,那么正负离子间的重叠能可以很容易地由实验数据确定.在这种近似下,采用指数形式(3.1b)并不比负幂公式更复杂;采用指数形式,每个元胞的能量可以写成

$$u(r) = -\frac{A}{r} + Be^{-r/\rho}, \quad A = (ze)^2\alpha', \quad B = M\lambda_{+-}, \tag{3.10}$$

其中第一项为吸引的马德隆能,ρ,λ_{+-} 是两类离子间重叠势的常数.同过去一样,r 表示最近邻间的距离.

由于晶格元胞体积 v 正比于 r 的三次方,我们有

$$\mathrm{d}\ln v = 3\mathrm{d}\ln r \quad 或 \quad \frac{\mathrm{d}v}{v} = \frac{3\mathrm{d}r}{r},$$

这样就很容易求得压强及压缩系数 β:

$$p = -\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}v} = \frac{1}{3v}\left\{-\frac{A}{r} + B\left(\frac{r}{\rho}\right)e^{-r/\rho}\right\}, \tag{3.11}$$

$$\frac{1}{\beta} = -v\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}v} = \frac{1}{9v}\left\{-\frac{A}{r} - B\left(\frac{r}{\rho}\right)e^{-r/\rho} + B\left(\frac{r}{\rho}\right)^2 e^{-r/\rho}\right\} + p. \tag{3.12}$$

在静态平衡条件下,$p=0$,于是有

$$\frac{A}{r_0} = B\left(\frac{r_0}{\rho}\right)e^{-r_0/\rho}. \tag{3.13}$$

将 $r=r_0$ 和 $p=0$ 代入(3.12)式,并用(3.13)式消去 B,即得到

$$\frac{1}{\beta} = \frac{A}{9v_0 r_0}\left\{-2 + \left(\frac{r_0}{\rho}\right)\right\}. \tag{3.14}$$

将 $r=r_0$ 代入(3.10)式并用(3.13)式消去 B,得到晶格能为

$$u(r_0)=-\frac{A}{r_0}\left\{1-\left(\frac{\rho}{r_0}\right)\right\}. \tag{3.15}$$

表 9 中收集了卤化碱最近邻距离及压缩系数的观测值.用这些 r_0 和 β 的值即可从(3.14)式确定 ρ 并进而从(3.13)和(3.15)式确定 λ_{+-} 和 $-u(r_0)$值.表中同时列出了计算值.我们注意到这里的处理仅仅是近似的,因为 r_0 和 ρ 是室温下的实验值,并不相应于静态平衡下的晶格.

理论的内聚能 $-u(r_0)$是使静态平衡的晶格离散为单独的离子所必需的能量.表中为比较而援引的经验值的获取方法将在本节末介绍.从表 9 可以看出理论值与实验值符合得不错,平均来说理论值要低 4%.

(3.15)式的两项分别来自马德隆项和重叠能.表 9 表明 ρ/r_0 的数量级为 1/10;因此晶格能的值基本上取决于马德隆项.从而上述一致性肯定了离子晶格的理论模型的基本正确性.

如以反幂形式描述重叠力,基本上可得到同样的结果.在这种情形下(3.13)～(3.15)式应为

$$\frac{A}{r_0}=\frac{nB'}{r_0^n}, \tag{3.16}$$

$$\frac{1}{\beta}=\frac{A}{9v_0r_0}(-1+n), \tag{3.17}$$

$$u(r_0)=-\frac{A}{r_0}\left(1-\frac{1}{n}\right), \tag{3.18}$$

其中 $B'=Mb_{+-}$,b_{+-} ,n 是两种类型离子间势的常数.比较(3.14)与(3.17)式可知 $n=r_0/\rho-1$;因此由(3.18)式计算的内聚能 $-u(r_0)$ 大约比原先低 1%,与实验值的出入略有增加.

借助于(3.16)式可以很方便地实现从泡令的单价半径到晶体半径的转换.(3.16)式可以改写为

$$r_0=\left(\frac{nB'}{A}\right)^{1/(n-1)}.$$

当离子电荷从 $\pm e$ 变为 $\pm ze$ 时,A 要乘以 z^2.这样将相应的单价半径乘以因子 $\{1/z\}^{2/(n-1)}$ 即可得到晶体半径.

在上述关于晶格能的计算中,我们没有计入范德瓦尔斯势或最近邻以外的重叠势.而且,表中所列内聚能的实验值是针对绝对零度下的晶格而不是静态平衡下的晶格;这样,为了将理论计算的内聚能与相应的实验值进行比较,必须从前者中减去零点振动能.

表 9 卤化碱的重叠能与内聚能*

物质	r_0 /10^{-8} cm	β /10^{-12} μbar^{-1}	r_0/ρ	ρ /10^{-8} cm	$\lambda_{+-}e^{-(r_0/\rho)}$ /10^{-13} erg	λ_{+-} /10^{-9} erg	$-u(r_0)$ /eV·元胞	内聚能/kcal·克分子$^{-1}$				
								(3.15)式	实验	误差	哈金斯	误差
LiF	2.010	1.17	8.25	0.244	4.05	1.05	11.00	253.5	··	··	243.6	··
LiCl	2.572	3.41	7.75	0.332	3.36	0.782	8.518	196.3	201.5	−5.2	200.2	−1.3
LiBr	2.745	4.31	7.88	0.348	3.10	0.821	8.000	184.4	191.5	−7.1	189.5	−2.0
LiI	3.000	6.01	8.02	0.374	2.79	0.849	7.337	169.1	180.0	−10.9	176.1	−3.9
NaF	2.310	2.11	8.03	0.288	3.62	1.11	9.541	219.9	··	··	215.4	··
NaCl	2.814	4.26	8.57	0.328	2.78	1.47	7.895	182.0	184.7	−2.7	183.5	−1.2
NaBr	2.981	5.08	8.95	0.333	2.52	1.94	7.494	172.7	175.9	−3.2	175.5	−0.4
NaI	3.231	7.07	8.90	0.363	2.33	1.71	6.914	159.3	166.3	−7.0	164.3	−2.0
KF	2.665	3.30	8.82	0.302	2.85	1.94	8.371	193.0	··	··	192.5	··
KCl	3.639	5.63	9.71	0.324	2.20	3.63	7.190	165.7	167.8	−2.1	167.9	−0.1
KBr	3.293	6.70	9.85	0.334	2.07	3.93	6.869	158.3	161.2	−2.9	161.3	−0.1
KI	3.526	8.54	10.10	0.349	1.89	4.60	6.429	148.2	152.8	−4.6	152.4	−0.4
RbF	2.815	4.1	8.85	0.318	2.70	1.88	7.929	182.8	··	··	183.0	··
RbCl	3.270	6.65	9.70	0.338	2.12	3.46	6.902	159.1	163.6	−4.5	162.0	−1.6
RbBr	3.427	7.94	9.77	0.350	2.00	3.51	6.592	151.9	158.0	−6.1	156.1	−1.9
RbI	3.663	9.57	10.40	0.352	1.76	5.80	6.208	143.1	149.7	−6.6	148.0	−1.7
CsF	3.004	4.25	10.55	0.284	2.12	8.09	7.579	174.7	··	··	175.7	··
CsCl	3.559	5.95	11.17	0.319	1.28	9.03	6.490	149.6	157.8	−8.2	153.1	−4.7
CsBr	3.713	7.6	11.15	0.332	1.23	8.54	6.221	143.4	152.3	−8.9	149.6	−2.7
CsI	3.95	8.57	11.65	0.340	1.11	12.67	5.868	135.2	145.4	−10.2	142.5	−3.2

* 1 bar $=10^5$ Pa. ——译者注

我们注意到离子晶体的内聚能要比稀有气体晶体的高 100～1000 倍；从而，比较起来，离子晶体的零点能是非常不重要的. 估计卤化碱的内聚能为 1 kcal/mol 的数量级①. 这样考虑了零点能之后使内聚能的实验值和理论值的平均偏差增加不到 1%.

通过对光学数据的仔细分析，迈耶(J. E. Mayer)②估计了卤化碱中离子间的范德瓦尔斯势. 一个元胞中范德瓦尔斯偶极-偶极和偶极-四极相互作用能可分别写在 $-C/r^6$，$-D/r^8$，式中 r 如以前一样代表最近邻距离. 迈耶所估计的 C，D 值列于表 10 中，表中同时给出了相应的对晶格内聚能的贡献. 我们观察到范德瓦尔斯相互作用随离子尺寸而增加，对卤化碱晶格内聚能的贡献从 4 kcal/mol 到 10 kcal/mol. 但这些贡献不能直接加到前面对内聚能的理论估计上. 事实上，如果我们把 $-C/r^6$ 和 $-D/r^8$ 项加入到能量表达式(3.10)中，并采用同先前一样的推导办法，就会得到在最终的能量表达式(3.15)中增加了以下两项(取 C 和 D 的一级项)：

表 10 卤化碱晶格中的范德瓦尔斯相互作用

物 质	LiF	LiCl	LiBr	LiI	NaF	NaCl	NaBr	NaI	KF	KCl
$C/10^{-60}$ erg · cm^6	18	113	183	363	46	180	271	482	167	452
$D/10^{-76}$ erg · cm^8	11	104	190	470	31	180	300	630	150	560
范德瓦尔斯能/kcal · mol^{-1}	4.5	6.3	7.0	8.2	4.9	5.9	6.3	6.8	7.6	7.6
(3.19)式能量修正/kcal · mol^{-1}	0.7	1.0	1.1	1.3	0.8	1.0	1.1	1.2	1.3	1.5
物 质	KBr	K	RbF	RbCl	RbBr	RbI	CsF	CsCl	CsBr	CsI
$C/10^{-60}$ erg · cm^6	605	924	228	691	898	1330	495	1530	2070	2970
$D/10^{-76}$ erg · cm^8	800	1420	290	960	1340	2240	600	2600	3600	5800
范德瓦尔斯能/kcal · mol^{-1}	7.6	7.8	9.1	9.1	9.0	9.0	10.9	12.2	12.8	12.8
(3.19)式能量修正/kcal · mol^{-1}	1.6	1.6	1.6	1.8	1.8	2.0	2.5	3.0	3.2	3.4

$$-\frac{[(r_0/\rho)-6]^2+6}{(r_0/\rho)^2}\left(\frac{C}{r_0^6}\right)-\frac{[(r_0/\rho)-8]^2+8}{(r_0/\rho)^2}\left(\frac{D}{r_0^8}\right). \qquad (3.19)$$

因此对内聚能估算的这一变化远远小于范德瓦尔斯相互作用的实际贡献；若 $(r_0/\rho)=10$，(3.19)式中的相乘因子则分别为 0.22 和 0.12. 这种差别的原因是很清楚的：在(3.10)式中加入范德瓦尔斯项会给我们对重叠势的计算引入相应的修正；只要 (r_0/ρ) 仍与范德瓦尔斯势的 6 次和 8 次幂指数可以相比，则重叠势的增加

① M. L. Huggins, *J. Chem. Phys.* **5**, 143 (1937).

② J. E. Mayer, *J. Chem. Phys.* **1**, 270 (1933).

就在很大程度上抵消了范德瓦尔斯贡献. 表 10 中也列出了(3.19)式引入的修正；其值的范围从 1 kcal/mol 至 3 kcal/mol.

当我们考虑除最近邻以外的重叠势时，情形是类似的，如果我们在能量表达式(3.10)中加入一项 $B'\exp\{-\sqrt{2}r/\rho\}$ ($\sqrt{2}r$ 是 NaCl 晶格中的次近邻间距离)来代表次近邻间重叠对能量的总贡献，那么在最终的能量表达式(3.15)中就会出现一个附加项(作为一级修正)

$$(3-2\sqrt{2})B'\exp\{\sqrt{2}r_0/\rho\} = 0.17B'\exp\{\sqrt{2}r_0/\rho\}. \qquad (3.20)$$

以后我们将会看到，在绝大多数情形下次近邻间总重叠能都小于最近邻间重叠能的 1/5. 我们已经知道最近邻间重叠能为内聚能 1/10 的数量级，因此 $B'\exp\{\sqrt{2}r_0/\rho\}$小于内聚能的 2%，而(3.20)式使内聚能理论估算值的降低绝对低于 1%.

可见，对于给定的 r_0 和 β，以简单表达式(3.10)为基础来估算内聚能应当是相当精确的. 计入附加能量项的细致考虑，会改进对重叠势的估算，但不会导致对能量估算的重大变化. 只要附加能量项随 r 的变化率与重叠势随 r 的变化率可以相比，这个结论总是对的. 只有当 β 和 r_0 取更精确值时，理论值和实验值的平均偏离才能显著减小. β 的减小会提高(r_0/ρ)的值(参看(3.14)式)，从而间接地提高内聚能(参看(3.15)式). 晶格在静态平衡下的 β 和 r_0 值事实上比它们的室温值要低，这一点将在下一节中更详细地讨论.

同类离子永远不可能成为最近邻，很明显，仅知道 β 和 r_0 不足以确定它们之间的重叠势. 玻恩和布罗迪(E. Brody)[①]根据已知的 NaCl 和 KCl 的弹性常数，部分地确定了同类离子间的相互作用. 他们得到相应的势为吸引性的，此结果看来不对；这可能是由于次近邻相互作用太小，同时他们所用方法中有某种不精确性，以致给估算带来很大的误差. 一般来说，讨论重叠势的通常方法都基于构筑离子间重叠势的系统方法，并以关于离子半径的考虑作为这种构筑方法的指导思想. 我们将简要介绍由伦纳德-琼斯、泡令以及由玻恩、迈耶和哈金斯(M. L. Huggins)[②]分别以不同方式发展起来的这种类型的方法.

伦纳德-琼斯的工作致力于寻求离子间重叠势与稀有气体原子间重叠势之间的联系；如前所述，后者可以从气体第二位力系数的观测值中推导出来.

当两个刚性球体正面相撞时，球心所能达到的最近距离等于两球半径之和. 若原子间有排斥势 b/r^n，则相应距离为碰撞能 W(即在随粒子质心运动的坐标系统中

① M. Born, E. Brody, *Zeit. f. Phys.* **11**, 327 (1922).

② J. E. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc.* A, **106**, 452 (1924); **109**, 584 (1925); 也参阅 R. H. Fowler, *Statistical Mechanics*, chap. x (Cambridge, 1929); L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, pp. 355—363 (Cornell, 1948); M. Born, J. E. Mayer, *Zeit. f. Phys.* **75**, 1 (1932); M. L. Huggins, J. E. Mayer, *J. Chem. Phys.* **1**, 643 (1933); M. L. Huggins, 同前, **5**, 143 (1937); **15**, 212 (1947).

的总动能)的函数,即 $(b/W)^{1/n}$. 如果原子是等同的,则可赋予每个原子一个动力学半径 $\frac{1}{2}(b/W)^{1/n}$. 伦纳德-琼斯的方法建立在下列假设的基础上:

(i) 每个离子的动力学半径可以这样来规定,即当两离子正面相撞时,其所能达到的最近距离等于相应的动力学半径之和;

(ii) 等电子离子的动力学半径正比于各自电子云的延展,伦纳德-琼斯采用瓦萨斯谢纳从摩尔折射度推知的离子半径作为其实际度量.

考虑一个离子 i 的情形. 设其瓦萨斯谢纳半径与等电子稀有气体原子半径之比为 ρ_i;从假设(ii)可以写出其动力学半径为

$$\frac{\rho_i}{2}(b_i^0/W)^{1/n}, \tag{3.21}$$

式中 b_i^0 为稀有气体原子间重叠势中的常数 b(角标 i 表示等电子系列中第 i 种稀有气体原子),这样 $\frac{1}{2}(b_i^0/W)^{1/n}$ 就是稀有气体原子的动力学半径. 在这个阶段,伦纳德-琼斯并没有确定指数 n,而是把 b_i^0 当做 n 的函数,而它是可以由气体数据确定的. 对于两离子 i 和 j 之间的相互作用势 $b_{ij}/r^{n_{ij}}$,指数 n_{ij} 是通过外推各自的等电子稀有气体原子的特征指数(对 Ne, Ar, Kr, Xe, $n=11,9,10,11$)而确定的. 常数 b_{ij} 则由假设(i)确定:

$$(b_{ij}/W)^{1/n_{ij}} = \left\{\frac{\rho_i}{2}(b_i^0/W)^{1/n_{ij}} + \frac{\rho_j}{2}(b_j^0/W)^{1/n_{ij}}\right\},$$

或

$$b_{ij}^{1/n_{ij}} = \frac{1}{2}\{\rho_i(b_i^0)^{1/n_{ij}} + \rho_j(b_j^0)^{1/n_{ij}}\}, \tag{3.22}$$

式中采用相应于指数 n_{ij} 的 b_i^0 和 b_j^0 值.

上述方法仍具有一定任意性,但伦纳德-琼斯对卤化碱计算的晶格常数、内聚能和压缩系数值,以及对二价离子 Mg^{++}, Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++} 和 O^{--}, S^{--}, Se^{--}, Te^{--} 的二元盐计算的晶格常数值都与观测值有令人满意的符合. 伦纳德-琼斯和登特(B. M. Dent)[①]列表给出了以这种方法得到的大量离子间的重叠势常数. 在伦敦提出范德瓦尔斯力的理论之前,伦纳德-琼斯已对稀有气体数据作了最早的分析,当时假定吸引势的指数为 4. 这对稀有气体的重叠势多少有些影响,而离子的力学数是基于稀有气体数据的. 此后福勒(R. H. Fowler)[②]利用最初伦纳德-琼斯提出的方法,对这些常数值作了修正. 他没有使用由气体数据得到的数值,而把所有指数 n_{ij} 都取为 9,并利用 NaF, KCl, RbBr 和 CsI 等晶格的最近邻距离实验值间

① J. E. Lennard-Jones, B. M. Dent, *Proc. Roy. Soc.* A, **112**, 230 (1926).

② R. H. Fowler. *Statistical Mechanics* (2nd ed., Cambridge, 1936).

接确定了稀有气体原子的常数 b_i^0. 在他的统计力学书中可以找到这些修正值的表.

对于卤化碱,泡令提出以下的重叠势表达式:

$$\beta_{AB}B_0\frac{(r_A+r_B)^{n-1}}{r^n}\quad (n=9), \tag{3.23}$$

和福勒的做法一样,他把式中的指数取为统一值 9. 因子 β_{AB} 来源于某些量子力学考虑,其值仅取决于相互作用离子的电荷,即 $\beta_{++}=1.25$, $\beta_{+-}=1.00$, $\beta_{--}=0.75$. 泡令选取半径和常数 B_0 如下值:

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
$r/10^{-8}$ cm	0.607	0.958	1.331	1.484	1.656	1.341	1.806	1.951	2.168

$B_0=0.029,09e^2$.

在此基础上证明了关于 17 种具有 NaCl 结构的卤化碱最近邻距离的计算值实际上与高精度的实验值准确地符合一致. 如果我们注意到锂盐对相加定则的偏离达到了 10%的数量级,那么这种符合一致就尤为令人惊异了. 锂盐中卤素离子的半径为锂离子半径的 2~3.5 倍,上述偏离归因于其次近邻排斥势的重要作用.

利用(3.23)式,可以求出在 NaCl 结构中由最近邻引起的单位元胞的重叠能为

$$\frac{6B_0(r_++r_-)^8}{r^9},$$

而由次近邻引起的则为

$$\frac{6B_0}{(\sqrt{2}r)^9}\{1.25(2r_+)^8+0.75(2r_-)^8\}.$$

以前式除后式,则得到比值

$$R=\frac{\text{次近邻重叠能}}{\text{最近邻重叠能}}$$

$$=\frac{1}{2^{4.5}}\left\{1.25\left(\frac{2\rho}{1+\rho}\right)^8+0.75\left(\frac{2}{1+\rho}\right)^8\right\}, \tag{3.24}$$

其值只与半径比 $\rho=r_+/r_-$ 有关. 从下列值可以看出这种依赖关系:

$\rho=0.3\quad 0.4\quad 0.5\quad 0.6\quad 0.8\quad 1.0\quad 1.2,$

$R=1.06\quad 0.58\quad 0.33\quad 0.20\quad 0.10\quad 0.09\quad 0.14.$

由此可见,对于钾盐、铷盐和铯盐来说,次近邻的贡献都小于最近邻贡献的 20%. 另一方面,对锂盐来说,最近邻和次近邻的贡献是可以相比的,在 LiI 的极端情形,各自的贡献近似相等.

在玻恩、迈耶、亥姆霍兹(L. Helmholz)和哈金斯的一系列著作中①,有从适当

① 参阅有关各处引文.

选择相互作用势计算晶体性质所作的最精巧的努力. 玻恩和迈耶对离子间的重叠势提出以下的表达式:

$$\beta_{AB} b \mathrm{e}^{(r_A+r_B-r)/\rho}, \tag{3.25}$$

式中 β_{AB} 是(3.23)式中的同一因子. 半径在式中出现的方式是基于相加定则的考虑. 例如关于近似公式(3.13)(该式略去了除最近邻外的所有重叠),其中的常数 B 现在就应当以 $M\beta_{+-}b\cdot\exp[(r_+ + r_-)/\rho]$ 来代换,即

$$\frac{A}{r_0} = \left(\frac{r_0}{\rho}\right) M\beta_{+-} b \mathrm{e}^{(r_+ + r_- - r_0)/\rho},$$

或换一种表达方式

$$r_+ + r_- - r_0 = \rho\left\{\ln\frac{A}{b\beta_{+-}M\rho} - 2\ln\left(\frac{r_0}{\rho}\right)\right\}. \tag{3.26}$$

表 9 表明 ρ 值仅仅是 r 值的大约 1/10,这样上式的右方对于不同的卤化碱晶格差别不大. 从 LiF 到 RbI,r_0 变化 1.8 倍,(3.26) 式右方相应的变化大约为 0.3Å,这大约是 r_0 的 1/10. 因此,举例来说,可以适当选择 b 而使(3.26)式右方对所有的情形都近似为零:

$$r_+ + r_- \cong r_0;$$

从而(3.25)式近似地重现了相加定则. (我们注意到实际上并不需要对 b 加以特殊选择. 引入不同 b 值对(3.25)式的影响可以由对公式中所有正离子或所有负离子半径加一个常数而抵消.)

例如对势中的常数值可予以设定,使静态平衡下所有卤化碱晶格的 r_0 和 β 有最好的似合. 然而**静态**晶格的 r_0 和 β 值不可直接观测,玻恩和迈耶即采用了另一种以希尔德布兰特(J. H. Hildebrand)[①]提出的假设为基础的方法. 该假设认为有限温度下晶格能量由两部分组成,一部分仅依赖于其体积,而另一部分仅依赖于温度. 由此,利用热力学关系,即可把晶格能量 $u(r)$ 的一级及二级微商以可直接观测量表达出来:

$$\frac{\mathrm{d}u(r)}{\mathrm{d}r} = \frac{3vT}{r\beta}\left(\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \tag{3.27}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2u(r)}{\mathrm{d}r^2} = \frac{9v}{r^2\beta}\left\{1 + \frac{T}{\beta}\left[\left(\frac{\partial\beta}{\partial T}\right)_p + \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial\beta}{\partial p}\right)_T\right]\frac{2}{3}\frac{T}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right\}, \tag{3.28}$$

等式右方所有物理量及最近邻距离 r 都可以是任意温度下的值. 我们注意到这些关系是先前的(3.11)和(3.12)式($p=0$)在有限温度下的类似公式,那两个公式确定了在静态平衡值 r_0 处 $u(r)$ 的微商;事实上当 $T=0$ 时(3.27)和(3.28)两式即回复到先前的方程. 为寻求 $u(r)$ 的表达式,上述作者考虑了马德隆项,最近邻和次近

---

① J. H. Hildebrand, *Zeit. f. Phys.* **67**, 127 (1931); 关于该方法准确度的讨论见 K. Huang, *Phil. Mag.* **42**, 202 (1951).

邻间的重叠势(3.25)式以及偶极-偶极、偶极-四极范德瓦尔斯势.重叠势中的常数则依据对所有卤化碱晶格都可使(室温下的)(3.27)和(3.28)式得到最好的拟合来确定.哈金斯给出的常数值为

$$\left.\begin{array}{llllll} & Li^+ & Na^+ & K^+ & Rb^+ & Cs^+ \\ r_+/\text{Å} & 0.570 & 0.940 & 1.235 & 1.370 & 1.510, \\ & F^- & Cl^- & Br^- & I^- & \\ r_-/\text{Å} & 1.050 & 1.435 & 1.560 & 1.750, & \\ \multicolumn{6}{l}{b=10^{-12}\ \text{erg},\quad \rho=0.3333\times10^{-8}\ \text{cm}.} \end{array}\right\} \tag{3.29}$$

在表9中也给出相应的内聚能计算值.可以看出它们与实验值的符合是非常满意的,尤其是考虑到实验值还可能有每摩尔几千卡的误差.

现在我们回过来讨论内聚能的实验值是如何获得的.所谓内聚能即温度为绝对零度时分散离子与晶格的能量差.形式上我们把分散离子看做该种离子在绝对零度时的气体.当我们考虑从0 K的晶格直至0 K的离子气体间的一系列状态变化时,我们会发现能量也发生了变化.在逐步考察这种状态变化时,考虑热函数$H=E+PV$①的变化比考虑能量E的变化更为方便.因此就让我们来考虑这些状态变化及其相应的H值的变化②.(以下以[·],(·)分别代表在单位大气压下晶态和气态的物质.无括号符号表示在指定温度下自然状态的元素.)

(i) $[A^+B^-]_{0\,K}\longrightarrow[A^+B^-]_{298\,K}$,将晶格从0 K加热到298 K(室温).相应的$\Delta H$由对热容的积分而得到;热容则在所有情形下都是可估算的.

(ii) $[A^+B^-]_{298\,K}\longrightarrow[A]_{298\,K}+B_{298\,K}$,将晶格分离为纯金属和自然状态的卤族元素,所谓自然状态在大多数情形下都是双原子气体.ΔH是盐的生成热.

(iii) $[A]_{298\,K}\longrightarrow(A)_{298\,K}$,金属升华.升华热$\Delta H$可以从高温下熔融金属的蒸气压、熔解热以及直至高温下的凝聚相热容间接导出.

(iv) $B_{298\,K}\longrightarrow(B)_{298\,K}$,卤族元素从自然状态过渡到单原子气体.相应的$\Delta H$可由分解双原子分子所需能量来导出.

(v) $(A)_{298\,K}\longrightarrow(A)_{0\,K}$及$(B)_{298\,K}\longrightarrow(B)_{0\,K}$.把气体近似当做理想气体,即可得每摩尔$\Delta H=-(5/2)RT$.

(vi) $(A)_{0\,K}\longrightarrow(A^+)_{0\,K}+e$,从碱金属原子上取走价电子.在每个原子上相应的能量变化等于电离势.

(vii) $e+(B)_{0\,K}\longrightarrow(B^-)_{0\,K}$,把电子加到卤族原子上以形成负离子.每个原子

① 此处热函数(heat function)即焓(enthalpy),下文中将译为焓.——译者注

② 历史上这种方法由M.玻恩首先提出和采用(*Verh. d. D. Phys. Ges.*, **21**, 679 (1919)),并由哈伯(F. Haber)以图解形式予以表述(同上,p.750);该方法现在常常被称为玻恩-哈伯循环.

细节参见J. E. Mayer, W. Helmholz, *Zeit. f. Phys.* **75**, 19 (1912);以及J. Sherman, *Chem. Rev.* **11**, 93 (1932).这两篇文章处理离子晶格,并引入库仑力(马德隆常数).

的能量为$-E$,E是电子亲合势;Cl,Br和I的电子亲合势已由迈耶及其合作者确定[①].

由于0 K的焓与能量相等,上述变化中ΔH之和为内聚能提供了实验估算.表11收集了卤化碱的内聚能实验值及所用的实验数据.

表 11 卤化碱内聚能的实验值

(均为1 mol盐的值,单位为kcal)

	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)	(vi)	(vii)	内聚能=(i)+(ii)+…+(vii)
LiF	1.4	145.2	38.3	31.8	−2.9	123.8	‥	‥
LiCl	2.0	97.4	38.3	28.8	−2.9	123.8	−85.8	201.6
LiBr	2.5	83.6	38.3	26.7	−2.9	123.8	−80.5	191.5
LiI	2.8	64.9	38.3	25.5	−2.9	123.8	−72.4	180.0
NaF	1.9	136.1	26.0	31.8	−2.9	117.9	‥	‥
NaCl	2.4	98.3	26.0	28.8	−2.9	117.9	−85.8	184.7
NaBr	2.5	86.2	26.0	26.7	−2.9	117.9	−80.5	175.9
NaI	2.8	69.4	26.0	25.5	−2.9	117.9	−72.4	166.3
KF	2.2	134.1	21.65	31.8	−2.9	99.5	‥	‥
KCl	2.5	104.1	21.65	28.8	−2.9	99.5	−85.8	167.8
KBr	2.7	94.0	21.65	26.7	−2.9	99.5	−80.5	161.2
KI	2.8	78.6	21.65	25.5	−2.9	99.5	−72.4	152.8
RbF	2.5	133.1	19.92	31.8	−2.9	96.0	‥	‥
RbCl	2.8	104.8	19.92	28.8	−2.9	96.0	−85.8	163.6
RbBr	2.9	95.9	19.92	26.7	−2.9	96.0	−80.5	158.0
RbI	3.0	80.6	19.92	25.5	−2.9	96.0	−72.4	149.7
CsF	2.7	131.8	19.11	31.8	−2.9	89.5	‥	‥
CsCl	2.8	106.3	19.11	28.8	−2.9	89.5	−85.8	157.8
CsBr	2.9	97.5	19.11	26.7	−2.9	89.5	−80.5	152.3
CsI	3.0	83.6	19.11	25.5	−2.9	89.5	−72.4	145.4

如果电子亲合势之值未知,可利用上述考虑反过来从内聚能的理论值来确定电子亲合势[②].由于同一电负性元素(卤化碱情形下的卤族元素)可形成不同的盐,可用这种方法分别由每一种盐对电子亲合势作出独立的估算,这些数值之间的一

① K. J. McCallum, J. E. Mayer, *J. Chem. Phys.* **11**, 56 (1943); P. M. Doty, J. E. Mayer, 同上, **12**, 323 (1944); P. P. Sutton, J. E. Mayer, 同上, **3**, 20 (1935).

② 这种做法见于M.玻恩的第一批文章中(*Verh. d. D. Phys. Ges.* **21**, 13, 679 (1919)).所有这类研究由此发端,文中并给出电子亲合势的第一个定义.

致性对这种方法是个检验.以氟为例,从表 9 和表 11 我们可以立即得到下列值(以 kcal 为单位),见表 12.

表 12 氟的电子亲合势

内聚能(哈金斯)	243.6	215.4	192.5	183.0	175.7
(i)~(vi)之和(表 11)	337.6	310.8	286.3	280.4	272.0
F 的电子亲合势	94.0	95.4	93.8	97.4	96.3
平　　均	95.4				

舍曼(J. Sherman)[①]以这种方式从氧、硫和硒(形成二价离子!)与碱土元素 Mg,Ca,Sr,Ba 形成的各种盐的内聚能理论值,确定了它们的电子亲合势.利用这些值和卤族的亲合势,他计算了大量化合物的内聚能.并且,他以这些值与实验值的偏差来估计偏离理想离子结构的程度.

① 这种做法见于 M. 玻恩的第一批文章中(*Verh. d. D. Phys. Ges.* **21**, 13, 679 (1919)).所有这类研究由此发端,文中并给出电子亲合势的第一个定义.

第二章　晶格振动

4　热力学行为的简单近似处理

在经典力学中，人们熟知当一个处于稳态平衡的粒子系统受到扰动时，该系统将发生某种振动，即每个粒子保持在其平衡位置的近邻. 为了描述这种振动运动，可以引入一组坐标，它们是粒子位移的线性函数、且相互间独立变化，每一个都是时间的正弦函数 $A_i\sin(2\pi\nu_i t+\delta_i)$（频率 ν_i 由力的性质决定，A_i 和 δ_i 为任意常数）. 这样一组坐标称为系统的简正坐标，由它们所描述的相应的运动即简正振动（或模式）. 简正坐标的数目显然必须等于系统自由度，即粒子数的三倍. 在很多方面，这样一个振动系统都完全等价于具有各自频率 ν_i 的互相独立的简谐振子的集合. 尤其是，这两种情形中的量子力学能级完全一致. 根据统计力学，一个系统的能级完全确定了它的热力学函数；亥姆霍兹自由能

$$F = E - TS \quad (E = \text{能量};S = \text{熵}) \tag{4.1}$$

一般由下式给出

$$F = -kT\ln Z, \tag{4.2}$$

式中配分函数 Z 是相应于系统所有可能能级的玻尔兹曼因子之和：

$$Z = \sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}, \tag{4.3}$$

ε_i 是能量算符的本征值.

对于一个独立振子的集合，我们根据(4.2)和(4.3)式，先分别计及单个振子、再作求和，从而写出其自由能. 一个具有频率 ν_i 的振子的本征值为

$$\frac{1}{2}h\nu_i, \frac{3}{2}h\nu_i, \frac{5}{2}h\nu_i, \cdots;$$

相应的配分函数和自由能即为

$$Z_i = e^{-\frac{1}{2}h\nu_i/kT}\sum_{s=0}^{\infty}e^{-sh\nu_i/kT} = \frac{e^{-\frac{1}{2}h\nu_i/kT}}{1-e^{-h\nu_i/kT}}, \tag{4.4}$$

$$F_i = \frac{1}{2}h\nu_i + kT\ln(1-e^{-h\nu_i/kT}). \tag{4.5}$$

对于一个具有简正振动频率 ν_i 的晶格，$\sum_i F_i$ 给出其自由能中来源于振动运动的部分. 完全的自由能还要附加上每个格点粒子都占据其平均位置的静态晶格的能

量 U;这样

$$F = U + \frac{1}{2}\sum_i h\nu_i + kT\sum_i \ln(1 - e^{-h\nu_i/kT}). \tag{4.6}$$

如果固体发生形变,粒子平均位置的移动使静态能量 U 和频率 ν_i 都有变化.这里我们将体积 V 的各向同性变化当做形变的唯一形式;因此(4.6)式中 ν_i 和 U 都看成 V 的函数.根据热力学关系,涉及体积和温度变化的热力学行为都可以从 V 和 T 的函数自由能 $F(V,T)$ 导出.熵是

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \tag{4.7}$$

因此能量 E 由下式给出:

$$\begin{aligned} E &= F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \\ &= U + \frac{1}{2}\sum_i h\nu_i + kT\sum_i \frac{(h\nu_i/kT)}{e^{h\nu_i/kT} - 1}. \end{aligned} \tag{4.8}$$

将能量对温度微分即可得到定容热容量

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = k\sum_i \frac{(h\nu_i/kT)^2 e^{h\nu_i/kT}}{(e^{h\nu_i/kT} - 1)^2}. \tag{4.9}$$

当 $T=0\,\mathrm{K}$ 时,(4.8)式中最后一项为零,能量成为静态晶格能 U 加上前面已提及的零点能 $\frac{1}{2}\sum_i h\nu_i$.

在 $kT \gg h\nu_i$ 的高温下,可以将求和式(4.8)和(4.9)中的项对 $(h\nu_i/kT)$ 展开,并记住简正坐标的总数是粒子数的三倍,即得到

$$E \cong U + \frac{1}{2}\sum_i h\nu_i + 3kT \times (\text{粒子数}), \tag{4.10}$$

$$C_V \cong 3k \times (\text{粒子数}), \tag{4.11}$$

这些关系式反映了经典的能量配分律(每个振动自由度的能量是 kT)以及由此推导出的杜隆-珀蒂(Dulong-Petit)比热定律.这些定律仅在温度足够高时成立,那时振动模式处于很高的激发态上,从而使量子效应不显著.

把状态参数 p,V,T 联系起来的状态方程可由下列热力学关系导出:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \tag{4.12}$$

将自由能(4.6)式代入(4.12)式即可得到

$$p = -\frac{dU}{dV} - \sum_i \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{h\nu_i/kT} - 1}\right) h\,\frac{d\nu_i}{dV}. \tag{4.13}$$

由于 ν_i 和 U 被看做 V 的已知函数,(4.13)式就给出了所需要的 p,V,T 之间的关系.常常为了方便引入无量纲量

$$\gamma_i = -\frac{\mathrm{d}\ln\nu_i}{\mathrm{d}\ln V} = -\frac{V}{\nu_i}\frac{\mathrm{d}\nu_i}{\mathrm{d}V} \tag{4.14}$$

来代替频率的微商.用 γ_i 来表示,状态方程变为

$$p + \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}V} = \frac{1}{V}\sum_i \gamma_i \left\{ \frac{1}{2}h\nu_i + \frac{h\nu_i}{\mathrm{e}^{h\nu_i/kT} - 1} \right\}. \tag{4.15}$$

晶体中实际的简正振动在性质上非常复杂,但为推导热力学函数,一些非常粗略的近似是成功的.

最简单的可能近似一般称为**爱因斯坦(A. Einstein)模型**①:它假定所有的振动频率 ν_i 是相等的(严格来说,只能想象这种情形发生于简单格子中,其晶格中的粒子互相独立、且对平均位置保持各向同性地振动).以 N 表示每摩尔中的元胞数,n 表示每个元胞中的粒子数.令所有频率 ν_i 都等于 ν_0 后,可以从(4.8)和(4.9)式直接写出每摩尔的能量和克分子热容量:

$$E = N\left\{ u(v) + 3nkT\left[\frac{1}{2}\xi + \frac{\xi}{\mathrm{e}^{\xi} - 1} \right]_{\xi=(\Theta_{\mathrm{E}}/T)} \right\}, \tag{4.16}$$

$$C_V = 3Nnk\left[\frac{\xi^2 \mathrm{e}^{\xi}}{(\mathrm{e}^{\xi} - 1)^2} \right]_{\xi=(\Theta_{\mathrm{E}}/T)}, \tag{4.17}$$

式中 $u(v) = U/N$ 是每个元胞的静态晶格能,而

$$\Theta_{\mathrm{E}} = \frac{h\nu_0}{k} \tag{4.18}$$

是一个具有温度量纲的参数,称为**爱因斯坦特征温度**.在这个模型中,作为温度函数的热容量仅依赖于单一参数,即 Θ_{E}.我们注意到 Nn 被每个分子中的原子数去除得到阿伏伽德罗(Avogadro)常数 6.022×10^{23},对所有物质都是一样的.这样如果我们以一种适当选择的单位($\sim\Theta_{\mathrm{E}}$)来测量每种物质的温度,则对所有物质其热容量被每个分子中的原子数来除都是折合温度的相同函数.下面我们将联系更为缜密的德拜(Debye)理论来讨论爱因斯坦理论同实验结果的比较.

从物理上来说,爱因斯坦模型对于每个原子都等同的单原子物质是非常不适宜的.因为一个原子只有靠它与周围原子的相互作用才得以保持其平衡位置,所以相互独立的振动是不可能的.当我们考虑一种分子晶体时,情况就不同了.先看双原子气体,其分子中两种原子的振动频率为 ν_0.这样在气相中自由能的一部分即由爱因斯坦模型精确描述.同时,当然还有分子平移和转动的贡献.如果像分子型晶体的情形一样,分子凝聚为晶格,则分子间即由比分子内原子相互束缚的力弱得多的力维系在一起.这时每个分子内原子间相互振动的频率将与以前基本一样,形成对自由能的爱因斯坦型贡献.另一方面,在形成晶格中失去的平移和转动运动转变

① A. Einstein, *Ann. d. Phys.* [4], **22**, 180 (1907).

为晶格的特征振动；这种振动对自由能的贡献是不能以爱因斯坦模型来描述的．正是这后一种振动在德拜模型中得到更恰当的处理．现在我们就来讨论德拜模型．

在讨论之前，我们先来更切近地考察一下对于一个宏观系统如何最好地描述其振动频率．一个宏观系统的振动频率数显然是巨大的．已经证明落在任一特定频率间隔$(\nu,\nu+\Delta\nu)$内的频率数比起个别的频率更为有用．让我们把这个数写成$N(\nu)\mathrm{d}\nu$．如果样品足够大，使接近表面的元胞数只是元胞总数N的可忽略的部分，则$N(\nu)\mathrm{d}\nu$实际上就正比于N．更精确地说，这意味着存在极限

$$f(\nu)\Delta\nu=\lim_{N\to\infty}\frac{N(\nu)\Delta\nu}{N}. \tag{4.19}$$

由该极限定义的函数$f(\nu)$称为**频率分布函数**．从必要的自由度考虑直接可知$f(\nu)$满足归一化条件

$$\int_0^\infty f(\nu)\mathrm{d}\nu=3n. \tag{4.20}$$

这样对 1 mol 的物质，我们有$N(\nu)=Nf(\nu)$，这里N像上面一样代表 1 mol 中的元胞数．采用频率分布函数，我们可以把(4.8)，(4.9)式写成积分形式

$$E=N\left\{u(v)+kT\int_0^\infty\left[\frac{1}{2}+\frac{1}{\mathrm{e}^{h\nu/kT}-1}\right]\left(\frac{h\nu}{kT}\right)f(\nu)\mathrm{d}\nu\right\}, \tag{4.21}$$

$$C_V=Nk\int_0^\infty\frac{\mathrm{e}^{h\nu/kT}}{(\mathrm{e}^{h\nu/kT}-1)^2}\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2f(\nu)\mathrm{d}\nu. \tag{4.22}$$

（为了避免表面效应引起的复杂化，我们在考虑对应 1 mol 的物理量时，并不是实际设想 1 mol 的样品，而是想象非常大的样品，再按所含的摩尔数来除相应的广延物理量，如能量和热容量等．对应 1 mol 的物理量即为无穷大样品归一化值的极限．因此(4.21)和(4.22)式的积分形式是对应 1 mol 的物理量E和C_V的精确表达式．）

在**德拜模型**[①]中，我们取

$$f(\nu)=\begin{cases}C\nu^2, & \text{对于 }\nu<\nu_\mathrm{m};\\ 0, & \text{对于 }\nu>\nu_\mathrm{m},\end{cases} \tag{4.23}$$

式中最高频率ν_m是物质的一个特征参数．现在我们回过头来讨论上述频率分布函数的物理意义；首先讨论能量和热容量的相应表达式．(4.23)式的比例常数C并非任意的；它直接从$f(\nu)$的归一化条件得出，即

$$C\int_0^{\nu_\mathrm{m}}\nu^2\mathrm{d}\nu=\frac{C\nu_\mathrm{m}^3}{3}=3n\quad 或\quad C=\frac{9n}{\nu_\mathrm{m}^3}. \tag{4.24}$$

将(4.23)和(4.24)式代入(4.21)和(4.22)式，我们得到每摩尔的能量和摩尔热容量

① P. Debye, *Ann. d. Phys.* [4], **39**, 789 (1912).

$$E = N\left\{u(v) + 9nkT\left[\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\int_0^{\Theta_D/T}\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{e^\xi - 1}\right)\xi^3 d\xi\right]\right\}. \tag{4.25}$$

$$C_V = 9Nnk\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\int_0^{\Theta_D/T}\frac{e^\xi}{(e^\xi-1)^2}\xi^4 d\xi, \tag{4.26}$$

其中

$$\Theta_D = \frac{h\nu_m}{k}. \tag{4.27}$$

Θ_D 是这种情形的特征参数，一般称为**德拜温度**.

同时根据这个理论，如果对每种物质用它每个分子中的原子数去除热容量，并以适当的单位（～ Θ_D）来表示温度，则热容量和温度间有一条普适曲线. 图 4 表明只要适当选择 Θ_D 的值，实验值与德拜曲线符合得多么好；所用的 Θ_D 值在表 13 中给出. 曲线 Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ 是完全一样的德拜曲线，为了避免实验点过于拥挤而作了相对移动. 可以看出德拜曲线和实验点十分接近. 图 5 中比较了热容量的爱因斯坦值和德拜值，其中 Θ_D 选为 $0.75\Theta_E$. 除了在极低温度区域爱因斯坦值陡然下降到过于低的值以外，这两条曲线实际上是互相吻合的. 虽然两种模型假定了根本不同的频率，德拜曲线和爱因斯坦曲线仍然符合得很好，这表明除了极低温度的情形以外，热性质对频率分布是不敏感的. 这是这些简单理论所以相当成功的主要原因.

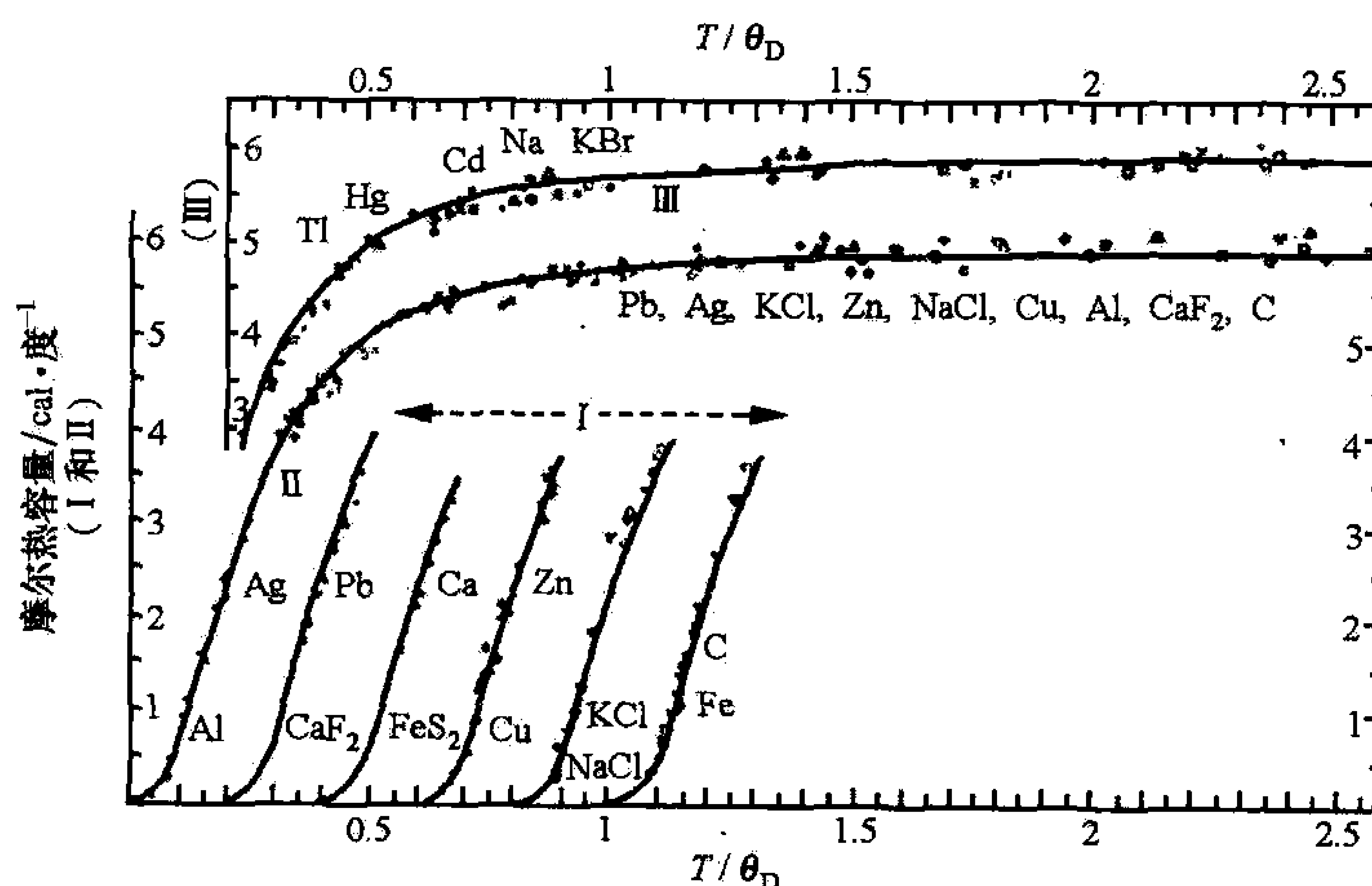


图 4　热容量的实验值和德拜值

表 13　德拜温度

物　质	Pb	Tl	Hg	I	Cd	Na	KBr	Ag	Ca
	88	96	97	106	168	172	177	215	226
物　质	KCl	Zn	NaCl	Cu	Al	Fe	CaF	FeS	C
	230	235	281	315	398	453	474	645	1860

当人们不了解固体的原子构成时，一种固体可以如同经典弹性理论所设想的那样表现为一种弹性连续介质. 事实上德拜的频率分布就是以这种方式处理晶体点阵而得到的. 人们熟知在一种弹性连续介质中出现的所有运动都可以分解为下列形式的弹性波：

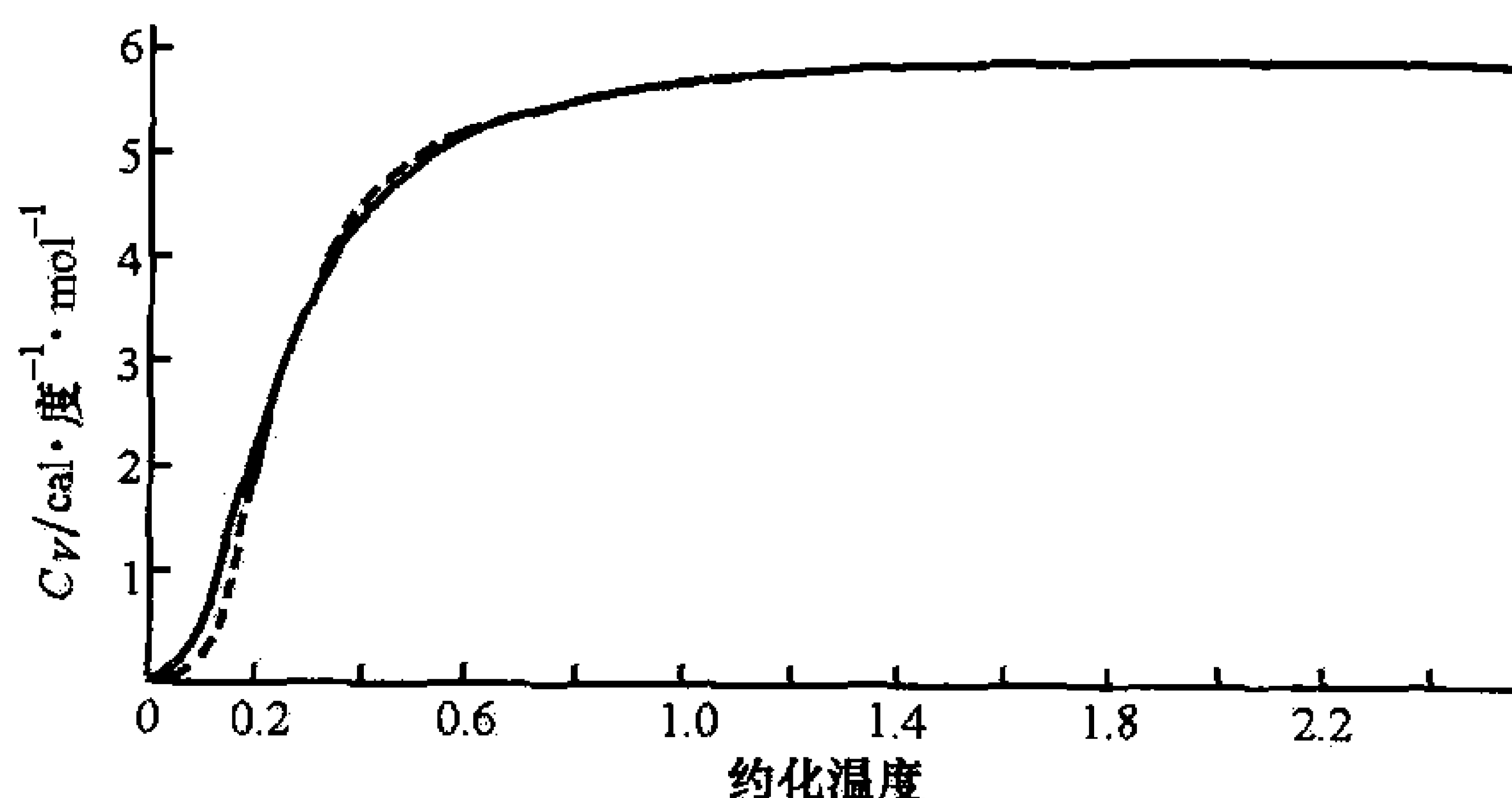


图 5 德拜(——)和爱因斯坦(----)模型之比较

$$\boldsymbol{u}(\boldsymbol{x},t) = A\boldsymbol{n}\sin(2\pi\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x} - 2\pi\nu t + \delta), \tag{4.28}$$

$\boldsymbol{u}(\boldsymbol{x},t)$即位于点 $\boldsymbol{x}$ 的介质在时刻 t 的位移. (4.28)式描述一个频率为 ν，位移在单位矢量 $\boldsymbol{n}$(**偏振矢量**)方向的平面波，其波面法线平行于 $\boldsymbol{y}$ 且波数等于$|\boldsymbol{y}|$；$\boldsymbol{y}$ 即称为波数矢量. A 和 δ 是振动运动的通常假设的振幅和相位. 对任一给定的 $\boldsymbol{y}$ 有三个互相独立的弹性波模式，它们的偏振矢量 $\boldsymbol{n}_i(i=1,2,3)$互相垂直，一般来说频率 ν_i 也不相同. 相应的相速度

$$c_i = \frac{\nu_i}{|\boldsymbol{y}|} \quad (i = 1,2,3) \tag{4.29}$$

和偏振矢量 $\boldsymbol{n}_i$ 取决于 $\boldsymbol{y}$ 的方向而不是大小. 我们注意到由于 (4.28) 式中包含任意相位 δ，一个类似的余弦波并不形成任何新的独立振动模式；另外，由于给 νt 项规定了一个固定的符号，我们可以把 $\boldsymbol{y}$ 和 $-\boldsymbol{y}$ 当做两个不同的振动，相应于以相对方向行进的两个前进波.

(4.28)式表示弹性运动方程的解，并不需要形成振动的简正模式. 一特定样品的简正振动是上述(具有相同频率)解的线性组合，这些解满足表面处的边界条件(例如保持固定或自由). 然而当样品足够大时，简正模式按频率的分布变得实际上与样品形状或所赋予的特定边界条件无关①. 为了分析的目的，最简单的办法是选取一个体积为 V 的立方大样品，并规定边界条件为立方体相对表面相应点的运动必须严格一致. 这样做的优点是不需要取 (4.28) 式解的组合；我们可以把具有下

① 参看 W. Ledermann, *Proc. Roy. Soc.* A, **182**, 362, 1944. 最近由派尔斯(R. Peierls)给出关于此结果的一个精彩证明(见附录Ⅳ).

列波数

$$\boldsymbol{y}=\frac{1}{\sqrt[3]{V}}(n_1,n_2,n_3)\quad(n_1,n_2,n_3=\text{整数})\tag{4.30}$$

的解取为简正模式.因为这些解显然满足所要求的边界条件.尤其是,我们注意到如果用 $\boldsymbol{y}$ 的矢量空间中的点来代表 $\boldsymbol{y}$ 的允许值,那么这些点以均匀密度 V(量纲=$\boldsymbol{y}$ 空间的体积!)分布.

上述边界条件即玻恩[①]首先提出的**周期性边界条件**.我们可以给这个条件以另一个解释(循环条件),使它对于原子晶格情形的推广直截了当.这样,我们想象一个无限扩展的介质来取代有限的样品.由于不存在边界去反射行波,(4.28)式形式的解都代表介质的允许模式.显然这些模式是不可数的,因为 $\boldsymbol{y}$ 可以取连续值.可以说(4.30)式的条件提供了一个取样过程.如过去一样想象一立方体积 V,但现在它是无限扩展介质的一部分.我们把在整个介质中周期性地重复立方体中振动形式的那些振动归诸于该体积.由于在这种运动中整个介质的几何构形完全由立方中的构形所确定,那么这些振动的个数显然一定是立方中的动力学自由度.进一步还很容易证明,如果立方的每边增加一个因子 s,因而体积增大 s^3.那么在一给定频率间隔内归于立方的振动数也增大到 s^3 倍.通过以这种方式无限地放大立方体,我们就需要在介质中取越来越多的振动,而频率分布保持不变(常数因子如 s^3 不影响频率分布).这样就可以认为上述取样是有代表性的;以上关于自由度的考虑也使得我们可以把振动同一个有限体积相联系.由此可见,归于立方体 V 的振动显然和以前一样,即具有(4.30)式波数的那些振动.

在一个理想的各向同性固体中,对于一给定的 $\boldsymbol{y}$ 有两个振动($i=1,2$)是横向的($\boldsymbol{n}_1,\boldsymbol{n}_2\perp\boldsymbol{y}$)并具有相同频率 $\nu_1=\nu_2=\nu_t$;另外一个振动($i=3$)是纵向的($\boldsymbol{n}_3/\!/\boldsymbol{y}$),且有不同的频率 ν_l.由于各向同性,相速度

$$c_1=c_2=\frac{\nu_t}{|\boldsymbol{y}|}=c_t,\quad c_3=\frac{\nu_l}{|\boldsymbol{y}|}=c_l\tag{4.31}$$

是与 $\boldsymbol{y}$ 的方向和大小都无关的常数.因而频率 ν 到 $\nu+\Delta\nu$ 的间隔内的横向振动在 $\boldsymbol{y}$ 空间内占据一个球壳,其'体积'为

$$4\pi y^2\Delta y=\frac{4\pi\nu^2}{c_t^3}\Delta\nu.$$

该球壳内允许的 $\boldsymbol{y}$ 值数目是这个体积与代表点的密度 V 的乘积

$$\frac{4\pi V}{c_t^3}\nu^2\Delta\nu.$$

由于对每个 $\boldsymbol{y}$ 值有两个横向振动,ν 到 $\nu+\Delta\nu$ 频率间隔内模向振动的数目即为

① 见 M. Born, *Atomtheorie des festen Zustandes*, p. 557 (2nd ed., Teubner. 1923).

$$\frac{8\pi V}{c_t^3}\nu^2\Delta\nu. \tag{4.32}$$

用完全一样的方式可以求得在同一频率间隔内纵向振动的数目为

$$\frac{4\pi V}{c_l^3}\nu^2\Delta\nu. \tag{4.33}$$

如果我们讨论实际原子晶格的振动，那么很清楚波数 $\mathbf{y}$ 不能无限增加；事实上所有不同的振动模式都已含在 $|\mathbf{y}|$ 从零到 $1/a$ 的范围内，a 大致是晶格元胞的线性尺度. 存在这样一个限制的理由是明显的，因为否则由(4.32)和(4.33)式给出的振动数就会是无穷的，而不等于 V 内原子的自由度数. 利用这个条件的一个合理的办法就是仅仅考虑 $\mathbf{y}$ 空间中以原点为中心的一个球内包含的振动(4.32)，(4.33)式；球的半径由给出正确的自由度数的要求来确定. 我们注意到由于横波和纵波速度不同，这意味着要在不同的频率极大值处截止横波和纵波的频谱. 但一般我们采取更直截了当的方式在一个共同的频率 ν_m 处截止纵波和横波频谱. 我们看到这种办法直接导致我们已采用过的(4.23)式频率分布函数. 这后一种办法似乎有些任意性，但由于这两种截止振动频谱的方法的区别仅涉及波长非常短的振动，而对这种振动弹性波的处理本来就不合适了，所以无论采用哪种方法都没有什么精确的意义.

引入元胞体积，$v=V/N$，将(4.32)和(4.33)两式相加，并与 $Nf(\nu)$ 比较，我们得到

$$f(\nu) = 4\pi v\left(\frac{2}{c_t^3}+\frac{1}{c_l^3}\right)\nu^2, \tag{4.34}$$

如前面已经看到的，比例常数通过(4.24)式与截止频率 ν_m 相关联，因此

$$4\pi v\left(\frac{2}{c_t^3}+\frac{1}{c_l^3}\right)=\frac{9n}{\nu_m^3}, \tag{4.35}$$

此式是从归一化条件得到的. 由此可以从弹性波的速度计算最大频率，并从而计算德拜温度. 由于结晶固体从来不是各向同性的，我们只能以下面对所有传播方向的平均(参看第 6 节)：

$$\frac{1}{4\pi}\int\left(\frac{1}{c_1^3}+\frac{1}{c_2^3}+\frac{1}{c_3^3}\right)\mathrm{d}\omega \tag{4.36}$$

取代 $(2/c_t^3+1/c_l^3)$ 来粗略地检查上述关系，式中 c_1, c_2, c_3 是一给定传播方向的相速度. 对几种化合物以这种方式计算的德拜温度与前面援引的由拟合比热数据所确定的值并列在表 14 中进行比较.

表 14 从弹性数据和热数据确定的德拜温度之比较

	KCl	NaCl	CaF	FeS
热	230	281	474	645
弹性	227	305	510	696

在更详尽地研究晶格振动之后，我们还要回过头来更详细地检验德拜理论。

采用爱因斯坦及德拜频率分布，很容易得到相应的自由能表达式

$$F = N\left\{u(v) + 3nkT \times \left[\frac{1}{2}\xi + \ln(1-e^{-\xi})\right]_{\xi=\Theta_E/T}\right\} \quad (\text{爱因斯坦模型}), \tag{4.37}$$

$$F = N\left\{u(v) + 9nkT\left[\left(\frac{T}{\Theta_D}\right) \times \int_0^{\Theta_D/T}\left[\frac{1}{2}\xi + \ln(1-e^{-\xi})\right]\xi^2 d\xi\right]\right\} \quad (\text{德拜模型}). \tag{4.38}$$

我们注意到在两式中振动的贡献 $F-Nu(v)$ 是一个 V,T 的函数 $\xi(V,T)$，其形式为

$$\xi(V,T) = T\eta(T/\Theta), \tag{4.39}$$

这里 $\eta(T/\Theta)$ 是一个自变量 T/Θ 的函数，Θ 仅为体积的函数。很容易证明

$$\left(\frac{\partial\eta}{\partial\ln\Theta}\right)_T = -\frac{T\eta'}{\Theta} = -\left(\frac{\partial\eta}{\partial\ln T}\right)_V. \tag{4.40}$$

利用这个关系我们得到

$$\left(\frac{\partial\xi(V,T)}{\partial V}\right)_T = \frac{-\gamma}{V}\left(\frac{\partial\xi(T,V)}{\partial\ln\Theta}\right)_T = \frac{\gamma T}{V}\left\{\frac{\partial\eta}{\partial\ln T}\right\}_V, \tag{4.41}$$

式中

$$\gamma = -\frac{d\ln\Theta}{d\ln V}. \tag{4.42}$$

在(4.41)式右端以 ξ 来表示 η，$\eta=\xi/T$，即得到下列对(4.39)形式的函数普遍成立的关系：

$$\left(\frac{\partial\xi(V,T)}{\partial V}\right)_T = \frac{\gamma}{V}\left[T\left(\frac{\partial\xi(V,T)}{\partial T}\right)_V - \xi(V,T)\right]. \tag{4.43}$$

将自由能中振动部分 $F_{vib}=F-Nu(v)$ 代入这个关系，得到

$$\left(\frac{\partial\{F-Nu(v)\}}{\partial V}\right)_T = \frac{\gamma}{V}\left\{T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V - F + Nu(v)\right\}, \tag{4.44}$$

其中 ν 在爱因斯坦模型和德拜模型中分别表示

$$-\frac{d\ln\Theta_E}{d\ln V}, \quad -\frac{d\ln\Theta_D}{d\ln V},$$

注意到(见(4.1)和(4.7)式)

$$T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V - F = -TS - F = -E;$$

因此(4.44)式可写成

$$-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T+\frac{\mathrm{d}u(v)}{\mathrm{d}v}=\frac{\gamma E_{\mathrm{vib}}}{V},\tag{4.45}$$

其中 $E_{\mathrm{vid}}=E-Nu(v)$ 是振动对能量的贡献. 最后以压强 p 代表 $-(\partial F/\partial V)_T$ (见(4.12)式),得到米氏(G. Mie)和格林艾森(E. Grüneisen)的状态方程[①]

$$p+\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}v}=\gamma\frac{E_{\mathrm{vib}}}{V}.\tag{4.46}$$

这个方程可能比上述任一特殊的频率分布都更广泛地成立. 如果假定普遍的状态方程(4.5)中所有的 ν_i 都取等值,它就简化成这种形式. 这在事实上就是下节中要考虑的简单线性情形中实际振动的情况. 尽管关于 ν_i 都取等值的假定并不总是成立,它还是为讨论热学性质提供了一个非常有用的近似.

(4.46)式中 γ 的值当然可能与体积有关. 但如果从原子间力出发对 γ 值作理论估算,那么无论取爱因斯坦模型还是德拜模型,所得 γ 值随体积的变化都是很小的. 在把 γ 处理为常数(格林艾森常数)的基础上,格林艾森[②]对于可从状态方程推断的各种结论作了深入研究,并在大多数情形下对理论结果得到满意的实验证实. 以下我们一般依据格林艾森的方法,推导出某些关于体积的热变化和压缩系数的关系式;尔后这些结果可以用于计算静态平衡时晶格的体积和压缩系数.

由于常压对固体的效应可以忽略,当我们求解常压下的体积和压缩系数时,可以令状态方程(4.46)中 $p=0$,即得到

$$\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}v}=\frac{\gamma E_{\mathrm{vib}}}{V}.\tag{4.47}$$

除(4.47)式以外,还需要另一个关系式来确定压缩系数的热变化;它可以这样得到: 将(4.46)式乘以 V,再在固定温度下对 V 微分,就会有

$$p+V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T+\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}v}+v\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}v^2}=\gamma\left(\frac{\partial E_{\mathrm{vib}}}{\partial V}\right)_T.\tag{4.48}$$

由于 E_{vib} 是一个 $\xi(V,T)$ 形式的函数(见(4.16),(4.25),(4.39)式),我们可以应用普遍关系式(4.43),从而得到

$$\left(\frac{\partial E_{\mathrm{vib}}}{\partial V}\right)_T=\frac{\gamma}{V}\left\{T\left(\frac{\partial E_{\mathrm{vib}}}{\partial T}\right)_V-E_{\mathrm{vib}}\right\}=\frac{\gamma}{V}\{TC_V-E_{\mathrm{vib}}\}.\tag{4.49}$$

将(4.49)式代入(4.48)式,并令 $p=0$(大气压可忽略),就获得了所需要的关系式(β=压缩系数)

$$\frac{1}{\beta}=-v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T=\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}v}+v\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}v^2}-\frac{\gamma^2}{V}(TC_V-E_{\mathrm{vib}}).\tag{4.50}$$

---

① 参看 M. Born, *Atomtheorie des festen Zustandes* (2nd, ed., Teubner, 1923), p. 652; E. Grüneisen, *Handb. der Phys.*, **10**, 22 (Springer, 1926).

② E. Grüneisen, 在上述引文中.

如果把静态能 $u(v)$ 对 $v-v_0$ 作泰勒(Taylor)展开而更明确地表述为体积的函数，则两个关系(4.47)和(4.50)对我们所要达到的目的的意义就更清楚了. 这里 v_0 是满足平衡条件

$$(\mathrm{d}u/\mathrm{d}v)_{v_0}=0 \tag{4.51}$$

的静态平衡值. 在通常温度下 $(v-v_0)/v_0$ 很小(对卤化碱小于 1/30)；因此我们只保留 $(v-v_0)/v_0$ 的线性项. 进行展开，并记住(4.51)式，即得到(4.47)和(4.50)式的近似形式

$$\frac{v-v_0}{v_0}=\frac{\gamma E_{\mathrm{vib}}}{V}\beta_0, \tag{4.52}$$

$$\frac{1}{\beta}-\frac{1}{\beta_0}=\left(\frac{1}{\beta_0}\right)\times\left\{2+\frac{v_0\left(\frac{\mathrm{d}^3u}{\mathrm{d}v^3}\right)_0}{\left(\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}v^2}\right)_0}\right\}\left(\frac{v-v_0}{v_0}\right)-\frac{\gamma^2}{V}(TC_V-E_{\mathrm{vib}}), \tag{4.53}$$

式中 β_0 表示晶格在静态平衡时的压缩系数：

$$\frac{1}{\beta_0}=v_0\left(\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}v^2}\right)_0. \tag{4.54}$$

借助(4.52)式消去(4.53)式中的 $(v-v_0)/v_0$，即有

$$\frac{1}{\beta}-\frac{1}{\beta_0}=\left\{2+\frac{v_0\left(\frac{\mathrm{d}^3u}{\mathrm{d}v^3}\right)_0}{\left(\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}v^2}\right)_0}\right\}\frac{\gamma E_{\mathrm{vib}}}{V}-\frac{\gamma^2}{V}(TC_V-E_{\mathrm{vib}}). \tag{4.55}$$

如果(4.52)和(4.55)式右方中的量已知，那么它们就直接可用于计算热振动和零点振动引起的体积和压缩系数的变化.

γ 可以容易地由直接可观测量表示. 让我们在体积固定的条件下将状态方程(4.46)对 T 微分. 由于

$$\left(\frac{\partial E_{\mathrm{vib}}}{\partial T}\right)_V=C_V,$$

即有

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{\gamma C_V}{V}. \tag{4.56}$$

以

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\frac{-1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}$$

的形式来表示 $(\partial p/\partial T)_V$，我们还可以把上述关系写成

$$\gamma=\left(\frac{V}{C_V}\right)\frac{\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\frac{-1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T},\tag{4.57}$$

式中$(1/V)(\partial V/\partial T)_p$和$(-1/V)(\partial V/\partial p)_T$分别为热膨胀系数和压缩系数$\beta$. 表15中列出从上述表达式推导出来的卤化碱的$\gamma$值;这些值都在1.5附近.

表15 卤化碱的格林艾森常数γ、最近邻距离r_0、压缩系数β_0（晶格处于静态平衡）以及修正的内聚能

	γ	$r_0/10^{-8}$ cm	$\beta_0/10^{-12}$ μbar^{-1}	内聚能 /cal·mol^{-1}		
				计算值 (3.15)式	实验值	差值 /(%)
LiF	1.99	1.983	1.09	257	••	••
LiCl	1.54	2.538	3.16	200	201.5	−1.5
NaF	1.57	2.283	1.97	223	••	••
NaCl	1.43	2.783	3.94	185	184.7	0.3
NaBr	1.55	2.946	4.63	176	175.9	0.1
NaI	1.59	3.189	6.40	162	166.3	−4.3
KF	1.48	2.637	3.06	196	••	••
KCl	1.34	3.108	5.20	168	167.8	−0.2
KBr	1.43	3.258	6.10	161	161.2	−0.2
KI	1.58	3.484	7.62	150.8	152.8	−2.0
RbF	1.28	2.788	3.82	185.2	••	••
RbCl	1.25	3.239	6.14	161.2	163.6	−2.4
RbBr	1.27	3.394	7.30	154.1	158.0	−3.9
RbI	1.50	3.622	8.62	145.6	149.7	−4.1
CsF	1.49	2.976	3.88	177.2	••	••
CsCl	1.97	3.520	5.18	152.4	157.8	−5.4
CsBr	1.93	3.665	6.10	146.4	152.3	−5.9
CsI	2.00	3.900	7.30	138.3	145.4	−7.1

为计算E_{vib},需要知道频率分布. 迈耶和亥姆霍兹①给出了卤化碱的近似分布,在某些情况下纯粹为德拜分布,而在另一些情况则为爱因斯坦分布和德拜分布的叠加. 在下面计算E_{vib}和TC_V-E_{vib}值时将采用他们的结果.

还余下一些量依赖于静态能u,即v_0点处的二阶和三阶导数. 如果取$u(v)$的近似形式(3.10)式,则可以容易地借助于平衡条件(3.13)而求得

① J. E. Mayer, L. Helmholz, *Zeit. f. Phys.* **75**, 19 (1932).

$$\frac{v_0\left(\frac{\mathrm{d}^3 u}{\mathrm{d}v^3}\right)_0}{\left(\frac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}v^2}\right)_0}=-2-\frac{1}{3}\left(\frac{r_0}{\rho}\right)\frac{\left(\frac{r_0}{\rho}\right)-3}{\left(\frac{r_0}{\rho}\right)-2}.$$

这样我们可以以(r_0/ρ)表达(4.55)式：

$$\frac{1}{\beta}-\frac{1}{\beta_0}=-\frac{1}{3}\left(\frac{r_0}{\rho}\right)\frac{\left(\frac{r_0}{\rho}\right)-3}{\left(\frac{r_0}{\rho}\right)-2}\frac{\gamma E_{\mathrm{vib}}}{V}-\frac{\gamma^2}{V}(TC_V-E_{\mathrm{vib}}). \tag{4.58}$$

在一级近似下 β_0 可以立即根据(4.58)式从 β 和 v 的室温值导出，该式右方采用上节表 9 中给出的(r_0/ρ)的近似值. 按照这样求得的 β_0 值和从(4.52)式确定的 v_0 值，(r_0/ρ)的修正值可以如上节那样借助(3.14)式而算出. 这样一个通过(4.58)，(4.52)和(3.14)式逐步近似地确定(r_0/ρ)，β_0 和 v_0 值的过程可以一直进行到这些量不再发生变化为止；其最终值事实上已在二级近似中得到. 以这样方法得到的卤化碱的 β_0 和 v_0 值收集在表 15 中. 现在内聚能的修正值可以如上节那样利用(3.15)式从(r_0/ρ)和 v_0 计算出来；对卤化碱的结果也列在表 15 中. 把这些值同第 3 节中取室温 β，v 值作为 β_0，v_0 而以类似方法计算的值(表 9)比较，就会看到在所有的情形下它们都明显地更与经验值相符. 当把范德瓦尔斯相互作用(见表 10)计入后，则在大多数情形下计算值都在可能的实验误差范围内与经验值相符. 然而两者的偏差当化合物愈来愈重时存在一个系统的增加. 我们可以猜想这或者由于对范德瓦尔斯相互作用的偏低估计，或者由于对更易极化的较重离子，范德瓦尔斯相互作用部分地被更复杂的化学力所取代.

现在当(r_0/ρ)的值已知以后，绝对零度温度下的 v_0 和 β_0 值也可以类似地从(4.52)和(4.58)式推导出来. 以这种方法得到的 $v(0)$ 和 $\beta(0)$值(括号内标明温度)以及$\{v(293)-v(0)\}/v_0$ 的值在表 16 中列出. 为了比较还同时给出了斯莱特(J. C. Slater)①从室温线性外推所得的 $\beta(0)$值，以及根据亨莱因(F. A. Henglein)②低温测量所作线性外推和希尔德布兰特③所估计的$\{v(293)-v(0)\}/v_0$ 值. 希尔德布兰特的值实际上可以看做经验值，因为从亨莱因的值外推的值仅包含 v 的很小变化；可以看出计算值与希尔德布兰特合的值符得很好. 由线性外推所估计的 β_0 和 v_0 的变化是夸大了的，因为当温度趋近绝对零度时温度系数减少到零；事实上由计算值所示的误差是相当可观的.

① J. C. Slater. *Phys. Rev.* **23**, 488 (1924).

② F. A. Henglein, *Zeit. f. Elektrochem.* **31**, 424 (1925).

③ J. Hildebrand, *Zeit. f. Phys.* **67**, 127 (1931).

表 16 绝对温度零度时卤化碱的压缩系数和体积*

	β(0 K) /10^{-12} cm^2 · dyn^{-1}		元胞体积 v(0 K) /10^{-24} cm^3	$\frac{v(293\text{ K})-v(0\text{ K})}{v(0\text{ K})}$		
	(4.58)式	线性外推(斯莱特)	(4.52)式	(4.52)式	希尔德布兰特-亨莱因	线性外推 $\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{203\text{ K}}$
LiF	1.11	1.4	16.01	0.014	..	0.027
LiCl	3.20	2.7	33.31	0.021	..	0.036
NaF	1.99	..	24.23	0.017	..	0.026
NaCl	3.98	3.3	43.60	0.022	0.024	0.032
NaBr	4.70	3.9	51.66	0.025	0.027	0.035
NaI	6.45	..	65.38	0.031	0.030	0.040
KF	3.10	3.2	37.12	0.019	..	0.029
KCl	5.26	4.8	60.55	0.021	0.021	0.030
KBr	6.17	5.5	69.66	0.025	0.027	0.033
KI	7.75	7.0	85.15	0.029	0.030	0.037
RbF	3.86	..	43.71	0.020	..	0.028
RbCl	6.21	..	68.38	0.022	..	0.029
RbBr	7.35	6.5	78.55	0.024	..	0.031
RbI	8.70	7.6	95.46	0.029	..	0.035
CsF	3.94	..	53.07	0.021	..	0.028
CsCl	5.26	..	67.69	0.031	..	0.040
CsBr	6.17	..	76.22	0.033	..	0.041
CsI	7.35	..	91.57	0.035	..	0.043

* 1 dyn=10^{-5} N.——译者注

5 双原子链的振动

本节中将根据最初由玻恩和卡尔曼(Th. von Kármán)提出的简单模型来讨论晶格振动①. 所讨论的例子是明确可解的,并且具有普遍适用于晶格振动的许多特点. 此模型为由占据交替位置的两种不同类型粒子组成的链(图 6). 假定仅在近邻间有相互作用力;并把与相互作用相应的势标为 ϕ. 显然,当这些粒子在空间上等间距时,每个粒子都处于平衡;这种静态位形的近邻间距规定为 $s/2$,这样同一种粒子最近邻间距为 s.



图 6 线性双原子链

① M. Born, Th. von Kármán, *Phys. Zeit.* **13**, 297 (1912).

我们暂时把这个链当做弹性线. 线中的张力简单地等于近邻间的引力，它显然由

$$\phi'(s/2)$$

给出. 当该线被均匀拉长，使 s 变成 $s+\delta s$ 时，张力的增加为

$$\frac{1}{2}\delta s\phi''(s/2). \tag{5.1}$$

由于相应的线性弹性应变(单位长度的伸长)是

$$\delta s/s, \tag{5.2}$$

(5.1)式被(5.2)式相除可得该线的杨氏模量 E. 因此有

$$E=\frac{1}{2}s\phi''(s/2). \tag{5.3}$$

我们说这样的链形成了一个每个元胞中包含两个粒子的线性晶格. 把任一元胞取为参考，即可以用一整数指数 l 标识不同的元胞. 下面我们的讨论限于粒子只沿链的长度运动的情况. 当讨论任一具有间距 s 的特定静态位形的晶格振动时，我们把元胞 l 中两个粒子偏离等间距位形的位移分别标为 u_l 和 u_l'. 借助势函数，可以很容易地写出两种类型粒子运动的典型方程为

$$\left.\begin{aligned} m\ddot{u}_l&=\phi'\left(u_l'-u_l+\frac{1}{2}s\right)-\phi'\left(u_l-u_{l-1}'+\frac{1}{2}s\right),\\ m'\ddot{u}_l'&=\phi'\left(u_{l+1}-u_l'+\frac{1}{2}s\right)-\phi'\left(u_l'-u_l+\frac{1}{2}s\right),\end{aligned}\right\} \tag{5.4}$$

这里 m,m' 是粒子的质量. 假定位移量很小，可以把势函数对位移作泰勒展开，并略去二级及高级项. 因此对于小振动，(5.4)式变为

$$\left.\begin{aligned} m\ddot{u}_l&=\phi''\left(\frac{1}{2}s\right)\{(u_l'-u_l)-(u_l-u_{l-1}')\},\\ m'\ddot{u}_l'&=\phi''\left(\frac{1}{2}s\right)\{(u_{l+1}-u_l')-(u_l'-u_l)\}.\end{aligned}\right\} \tag{5.5}$$

(5.5)式代表一组无穷数目的联立方程. 由于方程组是线性齐次的，可以按照通常的理解采用复数解. 我们以下面的代换约化上述方程：

$$\left.\begin{aligned} u_l&=u\\ u_l'&=u'\end{aligned}\right\}\times \mathrm{e}^{2\pi i\eta l-i\omega t}. \tag{5.6}$$

可以看出这实际上代表行波解，与上一节讨论的弹性波相似. ω 是圆频率(2π 乘以频率 ν)，$|s/\eta|$ 是波长. 利用上述代换，(5.5)式约化为下列一对方程：

$$\left.\begin{aligned} &\left\{m\omega^2-2\phi''\left(\frac{1}{2}s\right)\right\}u+\phi''\left(\frac{1}{2}s\right)(1+\mathrm{e}^{2\pi i\eta})u'=0,\\ &\phi''\left(\frac{1}{2}s\right)(1+\mathrm{e}^{2\pi i\eta})u+\left\{m'\omega^2-2\phi''\left(\frac{1}{2}s\right)\right\}u'=0,\end{aligned}\right\} \tag{5.7}$$

这组线性齐次方程仅当

$$\begin{vmatrix} m\omega^2-2\phi''\left(\frac{1}{2}s\right) & \phi''\left(\frac{1}{2}s\right)(1+\mathrm{e}^{-2\pi i\eta}) \\ \phi''\left(\frac{1}{2}s\right)(1+\mathrm{e}^{2\pi i\eta}) & m'\omega^2-2\phi''\left(\frac{1}{2}s\right) \end{vmatrix}=0 \tag{5.8}$$

时才可解. 因此对任一 η,都有由(5.8)式的解给出的两个可采用的频率值,即

$$\omega^2=\begin{cases} \dfrac{\phi''\left(\frac{1}{2}s\right)}{mm'}\{(m+m')-[(m+m')^2-4mm'\sin^2\pi\eta]^{\frac{1}{2}}\} & (\text{声学支}), \\ \dfrac{\phi''\left(\frac{1}{2}s\right)}{mm'}\{(m+m')+[(m+m')^2-4mm'\sin^2\pi\eta]^{\frac{1}{2}}\} & (\text{光学支}). \end{cases} \tag{5.9}$$

把这两组不同的 ω^2 值代入(5.7)式,我们得到相应的振幅比为

$$\frac{u}{u'}=\begin{cases} \dfrac{-m'(1+\mathrm{e}^{-2\pi i\eta})}{(m-m')-[(m+m')^2-4mm'\sin^2\pi\eta]^{\frac{1}{2}}} & (\text{声学支}), \\ \dfrac{-m'(1+\mathrm{e}^{2\pi i\eta})}{(m-m')+[(m+m')^2-4mm'\sin^2\pi\eta]^{\frac{1}{2}}} & (\text{光学支}). \end{cases} \tag{5.10}$$

按一般的做法我们可以取复数解的实数部分代表实际的位移. 其结果是两种粒子都作正弦运动. 分别描述两类粒子位移的两个波(参见(5.6)式)具有相同的波长和频率;而且,它们还具有相同的任意相位因子和振幅因子,因为正如我们已经看到的,运动方程固定了复振幅 u 和 u' 的比,只有一个共同的(复)倍乘因子是任意的. 我们注意到由于存在任意的相位因子和振幅因子,复数解的虚数部分并不给出新的独立振动. 同时,频率 ω 仅取正值,因而由 η 和 $-\eta$ 得到的解是不同的. 这样对每个给定的 η,我们得到相应于上述两个不同的复数解的两个实际的振动模式.

我们注意到 ω^2 和 u/u' 的解都是以 1 为周期的 η 的周期函数. 这样如果我们把 η 限制在 1 的范围内,可以选做

$$-\frac{1}{2}\leqslant\eta<\frac{1}{2} \tag{5.11}$$

即可得到所有不同的解. 试解(5.6)式相当于规定当从一个元胞到下一个元胞时,运动的相位变化 $\mathrm{e}^{2\pi i\eta}$. 因此当 η 变化一个整数时由(5.6)式所规范的运动完全不受影响. 所以,只有把 η 限制在 1 的范围之内,我们才会得到 η 值和波运动形式间唯一的对应. 由于 $|\eta/s|$ 是波数,(5.11)式的限制等同于在$(1/2s)$处中断波数;更高波数的波并不代表任何新的振动. 这个事实在德拜模型中引入最大频率时已经提到.

图 7 中对几种不同的质量比 m'/m 画出频率与 η 的关系来表示这种运动方程

的解.一般情形(即 $m'\neq m$)频率落入不同的两支,分别相应于(5.9)和(5.10)式给出的两个不同的解.下支和上支一般称做**声学支和光学支**,其原因是:

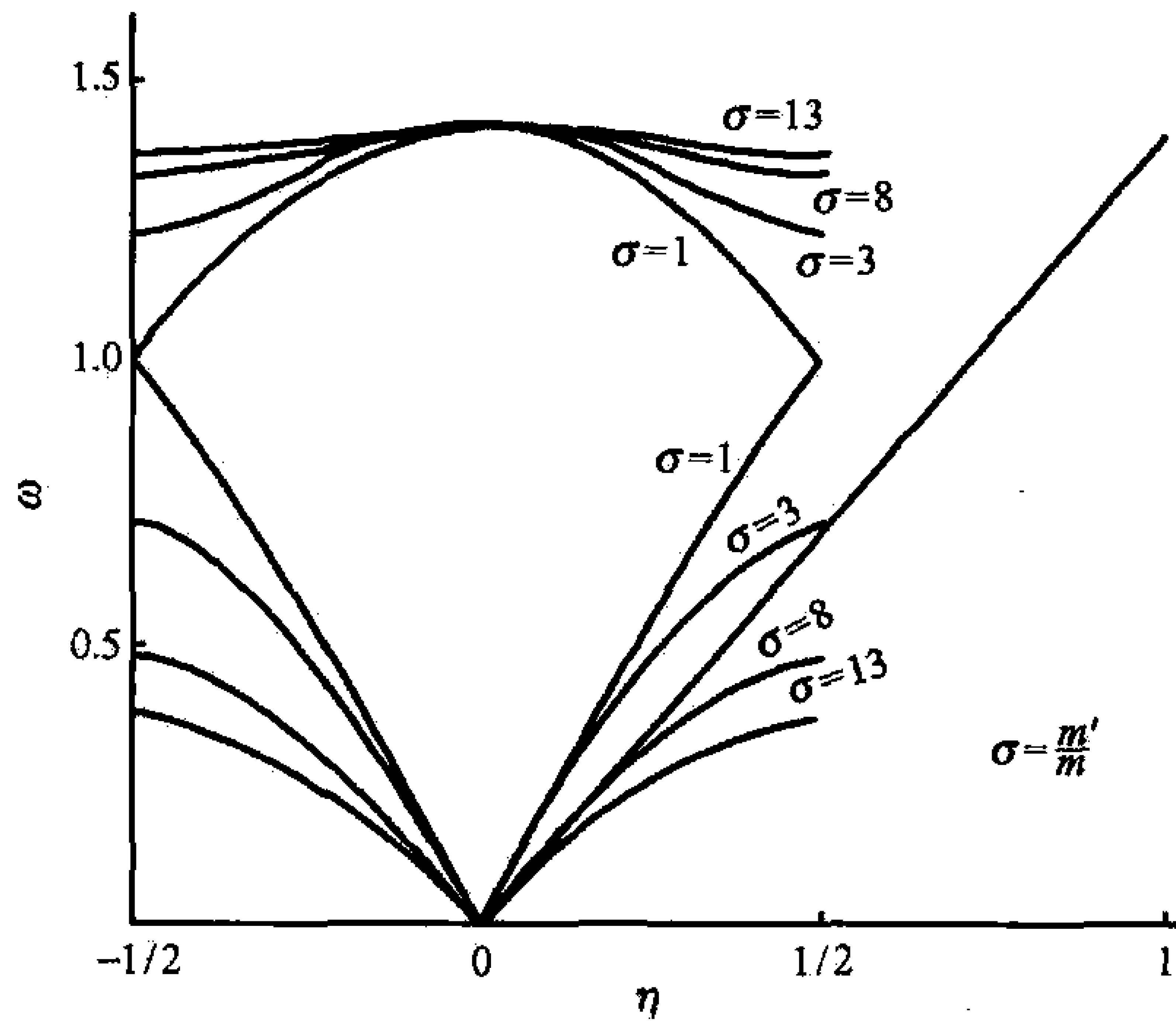


图 7　振动频率(任意单位)

声学支的特征在于当 $\eta\to 0$ 时 $\omega\to 0$. 事实上我们发现若把 (5.9) 式的声学解对 η 作泰勒展开,即得

$$\omega^2=\left[\frac{2\pi^2\phi''\left(\frac{1}{2}s\right)}{m+m'}\right]\eta^2+O(\eta^4)+\cdots,$$

或

$$\omega\cong\left(\frac{\phi''(s/2)}{2(m+m')}\right)^{\frac{1}{2}}(2\pi\eta)\quad(\text{小 }\eta). \tag{5.12}$$

因此对小的 η(即长波长),频率与波数有线性比例关系.由于 s/η 是波长,由(5.12)式得到长波长声学振动的相速度 v 为

$$v=\frac{\omega}{2\pi}\left(\frac{s}{\eta}\right)=\left(\frac{\phi''(s/2)}{2(m+m')}\right)^{\frac{1}{2}}s, \tag{5.13}$$

同时,从(5.10)式直接可得,当 $\eta\to 0$ 时,相应的振幅比 $u/u'\cong 1$.这说明对于长声学波来说,同一元胞中的两个粒子实际上像一个刚性单元一样共同运动.

如果把原子链看成一个弹性带,则声学支的长波支在事实上等同于纵向弹性振动.这种弹性振动的相速度由杨氏模量 E 和线密度 ρ 通过下式给出:

$$v=\left(\frac{E}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

由于这种情形下 ρ 显然由 $(m+m')/s$ 给出,利用前面导出的杨氏模量值(5.3)式,可将上式改写为

$$v = \left(\frac{s^2\phi''(s/2)}{2(m+m')}\right)^{\frac{1}{2}}, \tag{5.14}$$

它与(5.13)式完全相同.

另一方面,光学振动在 $\eta \to 0$ 时趋近有限频率(见(5.9)式)

$$\omega = \left\{\frac{2(m+m')\phi''(s/2)}{mm'}\right\}^{\frac{1}{2}}, \tag{5.15}$$

且从(5.10)式得到相应的振幅比为

$$\frac{u}{u'} = \frac{-m'}{m} \quad 或 \quad mu + m'u' = 0. \tag{5.16}$$

即各个元胞中两个粒子的运动是相反的,而元胞质心则保持静止.

在考虑晶体与光的相互作用时,长波长的光学振动具有特殊的重要性.一般来说,一个电磁波只与具有相同波长的晶格振动相互作用,且仅当两者频率相近时电磁波才受到强烈影响.晶格振动的频率一般在 $0 \sim 10^{13}\ \mathrm{s}^{-1}$ 的范围,因而相同频率的光波波长大于

$$c \cdot 10^{-13} = 0.003\ \mathrm{cm},$$

我们注意到这个值远远大于晶体的晶格常数($\sim 10^{-8}$ cm).因此能与光有显著相互作用的晶格振动是很长的波,其 η 值($\sim 10^{-5}$)实际为零.相互作用的强度取决于与晶格振动相关的电振动.类似于离子晶体的情形,我们假定链中两种粒子荷电数量相等符号相反(链的整体必须是电中性的).在长波光学振动中,具有相反电荷的粒子的相对运动使每个元胞产生一个净交变偶极矩,而在相反电荷一致运动的声学支长波中这是完全不存在的.所以在讨论晶体的光学行为时我们将只关心光学支的长波.

(上述讨论仅仅是图解式的.因为当我们考虑一个沿链传播的电磁波时,电场是垂直于链的,而光学振动的交变电矩是平行于链的.然而在实际三维情形中图解式讨论的形式特征都保持不变,在第 8 节中将考虑这种情形.)

上面已看到对每一 η 都有分别属于声学支和光学支的两种振动模式.对于一无穷链,η 可取 $-1/2$ 和 $1/2$ 之间任一值;因而有无穷个独立振动.前面已看到为讨论热力学函数,振动必须归一到一个晶体中的有限体积.在目前的情形为了归一化,可取 L 个元胞的有限链并将其两端连接来实现.只要 L 长到使环的曲率可以忽略,如果我们把第 L 个元胞与元胞 0 等同起来,则运动方程(5.5)保持完全不变,其解与先前一样,但现在要满足附加条件

$$u_L = u_0,$$

因为现在这两个位移是属于同一粒子的.由这个条件我们必须有

$$\eta L = 整数. \tag{5.17}$$

把此式与(5.11)式相结合,我们发现 η 限制在下列值:

$$\frac{h}{L}, h \text{ 为整数}: -\frac{1}{2}L \leqslant h < \frac{1}{2}L. \tag{5.18}$$

这样振动的总数目就是 $2L$,等于该链的自由度(注意在目前的情形中一个粒子只有一个自由度,因为它的运动限制在沿链的方向).

在一维情形有限环的处理与采用周期性边界条件完全一致;而在三维情形不太容易作这种处理.

当链被均匀拉长时,振动频率要发生变化,因为 $\phi''(s/2)$取决于平均间隔 $s/2$. 按照频率的表达式(5.9),我们容易得到

$$\gamma = \frac{\mathrm{dln}\nu}{\mathrm{dln}s} = \frac{1}{2}\frac{\mathrm{dln}\omega^2}{\mathrm{dln}s} = \frac{s}{4}\frac{\phi'''\left(\frac{1}{2}s\right)}{\phi''\left(\frac{1}{2}s\right)}, \tag{5.19}$$

它与 η 无关,因此对所有振动模式都是相同的,所以在这种简单情形中,米氏-格林艾森公式得到了严格的证明.

我们已经看到弹性波仅仅与长声学晶格振动一致. 在德拜模型中,晶格振动完全被弹性波取代;这实际上即是假定在像图 7 那样的(ω,η)图中,所有的振动频率都落在原点处声学支的切线上. 图 7 给出了其中一根切线,由此可见德拜模型是对声学晶格振动的非常粗略的表示. 到此仅当涉及自由度数目时才计入光学支振动;德拜模型中的频率最大值是这样选定的,即把代表弹性振动的切线在该频率处切断,使得振动模式的总数是正确的.

我们注意到如果两种粒子的质量差别很大(参见图 7),光学支的频率就局限在一个较窄的范围内. 这些振动主要是轻粒子的运动,而重粒子基本不动. 由于在上述模型中轻粒子只能通过重粒子的运动而相互影响,所以这种晶格中不同轻粒子的运动在很大程度上是互相独立的,而且相应的振动频率与一个轻粒子在两个近邻都固定时的振动没有什么差别. 对这种情形,爱因斯坦模型适于描写光学支的振动;同时,德拜模型可以用来考虑声学支的振动.

6 晶格振动的频谱和比热

尽管德拜弹性连续介质的理论在宽广范围内是有用的近似,但还不足以对比热行为作出完全的阐释,必须由玻恩和卡尔曼[①]同时独立发表的原子学理论来代替. 布莱克曼(M. Blackman)[②]的一系列论文首先肯定地阐明了这个事实,当时人

① M. Born, Th. von Kármán, *Phys. Zeit.* **13**, 297 (1912).

② M. Blakman, *Proc. Roy. soc.* A, **148**,365, 384 (1935); A, **149**, 117 (1935); *Phil. Trans. Roy. Soc.* A, **236**, 103 (1936); *Proc. Roy. Soc.* A, **159**, 416 (1937); *Proc. Camb. Phil. Soc.* **33**, 94 (1937).

们只看到了连续介质理论的成功和简洁，却忽略了它只是一种近似理论.

人们首先想到德拜理论与实验结果的差别会在较低的温度下最明显地表现出来. 因为高温比热对频率分布的特征不太敏感；例如我们已经看到相当不同的爱因斯坦模型和德拜模型所得到的比热值除在低温以外并无很大差异. 但另一方面，德拜模型在极低温度极限又应当是严格成立的. 在这种极低温度下，对比热的贡献几乎完全来自最低频率的振动. 从爱因斯坦模型的表达式(4.7)可以立即清楚地看出这一点；该式表明在 $kT \ll h\nu$ 的低温下，由频率为 ν 的振动引起的比热随温度以

$$\sim T^{-2}\mathrm{e}^{-h\nu/kT}$$

的关系急剧下降. 在线性链的例子中，我们看到最低的振动频率属于与德拜模型中采用的弹性波等同的长声学波. 这一点对任何三维晶体也都普遍正确(见第 26，27 节). 因此在极低温极限下德拜理论必定给出正确的比热. 布莱克曼实际上已经证明就在这个极限之上有一个低温区，在该区中以晶格理论为基础可以预期会与德拜理论有明显的差别，这也在实际上为某些实验结果所证实.

如果我们用德拜的表达式(4.26)来计算比热，就会发现当 $T \ll \Theta_{\mathrm{D}}$ 时，积分十分接近极限值

$$\int_0^\infty \frac{\xi^4 \mathrm{e}^\xi \mathrm{d}\xi}{(\mathrm{e}^\xi - 1)^2} = \frac{4\pi^4}{15},$$

从而近似地有

$$C_V \cong \frac{12Nnk\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\Theta_{\mathrm{D}}}\right)^3 \quad (T \ll \Theta_{\mathrm{D}}). \tag{6.1}$$

这就是著名的 T^3 定律，即当温度非常低时比热按绝对温度的三次方变化.

根据以上的论证，T^3 定律在足够低的温度下应严格成立. 显然(4.26)式确实是在弹性各向同性和晶体的振动谱有单一的截止频率 $\nu_{\mathrm{m}} = k\Theta_{\mathrm{D}}/h$ 的特殊假设下推导出来的，但很容易证明**只要** Θ_{D} 是按照(4.36)式和归一化条件(4.24)选择的，极低温度下 C_V 的表达式(6.1)就与上述两个特殊的假设都无关. 让我们来考虑一**各向异性**的弹性介质. 一般来说相应于一给定波矢 $\boldsymbol{y}$ 的三种类型弹性波(不再能划分为纵波或横波)会有不同的相速度 $c_i(\theta,\phi)$ $(i=1,2,3)$，而且它们是以极角 θ,ϕ 表示的 $\boldsymbol{y}$ 的方向的函数. 首先考察某一特别类型 i 的弹性波，其传播方向约束在一无限小的立体角 $\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi = \mathrm{d}\omega$ 中. 在晶体的一个体积 V 中，在 $\nu, \nu+\mathrm{d}\nu$ 范围内的频率数显然等于 V 乘上 $\boldsymbol{y}$ 空间的元素，或者

$$Vy^2\mathrm{d}y\mathrm{d}\omega = V\frac{\nu^2\mathrm{d}\nu\mathrm{d}\omega}{c_i^3(\theta,\phi)}.$$

如果不管传播方向如何假定振动谱截止在某一最大的 $|\boldsymbol{y}|_{\max}$，那么传播矢量 $\boldsymbol{y}$ 在立体角 $\mathrm{d}\omega$ 之内的 i 类型的这些振动对比热的贡献就由下式给出

$$(|\boldsymbol{y}|_{\max})^3 Vk\left(\frac{T}{\Theta_i(\theta,\phi)}\right)^3 \mathrm{d}\omega\int_0^{\Theta_i(\theta,\phi)/T} \frac{\xi^4\mathrm{e}^\xi\mathrm{d}\xi}{(\mathrm{e}^\xi-1)^2}, \tag{6.2}$$

式中为方便起见，我们采用下列写法

$$\xi = h\nu/kT \quad 及 \quad c_i(\theta,\phi)\ |\boldsymbol{y}|_{\max} = (k/h)\Theta_i(\theta,\phi).$$

在 $T \ll \Theta_i(\theta,\phi)$ 的极低温度下，我们可以如以前一样把(6.2)式的积分上限以∞来替换．这样(6.2)式就变成

$$(|\boldsymbol{y}|_{\max})^3 Vk\left(\frac{T}{\Theta_i(\theta,\phi)}\right)^3 \mathrm{d}\omega \times \frac{4\pi^4}{15}.$$

把三种类型的波总和起来，并由于

$$(|\boldsymbol{y}|_{\max})^3 V = \frac{3}{4\pi}N_n,$$

我们得到每摩尔的总比热的表达式

$$C_V = \frac{12Nnk\pi^4}{5}T^3\frac{1}{\Theta^3},$$

其中

$$\frac{1}{\Theta^3} = \left(\frac{k}{h}\right)^3 \frac{v}{n}\frac{1}{9}\int\sum_i \frac{1}{c_i^3(\theta,\phi)}\mathrm{d}\omega. \tag{6.3}$$

可以直截了当地证明(6.3)式给出的 Θ 与由(4.36)和(4.27)式定义的 Θ_{D} 是一致的，实际上(6.1)式就作了这种证明．

实验上发现在温度降到 10～50 K 的数量级时，C_V/T^3 的值对于大量物质都大致相同．这个相应的温度范围就被认为是 T^3 定律严格成立的低温区的上限．但布莱克曼①证明实际情况并非如此；实验上证实的 T^3 型的变化其实是乱真的，并不真的相应于低温极限；实际的低温区处于更低得多的温度，一般不超过绝对零度以上几度．

后来，布莱克曼基于半定量考虑所得的结论被大量针对实际晶体的具体计算所证实．仿照布莱克曼的做法，我们将采用线性链模型来扼要讨论比热的行为及其对连续介质近似的偏离；尔后将给出对实际晶体的一些计算结果．

把线性链的声学和光学频率分别写为 ν_1,ν_2；利用(5.9)式，我们可以写出

$$\left.\begin{matrix}\nu_1\\ \nu_2\end{matrix}\right\} = \frac{1}{2\pi}\left[\frac{(m+m')\phi''(s/2)}{mm'}\right]^{\frac{1}{2}}\left\{1 \mp \left[1 - \frac{4\sin^2\pi\eta}{(1+m'/m)(1+m/m')}\right]^{\frac{1}{2}}\right\}^{\frac{1}{2}}. \tag{6.4}$$

在 $\nu,\nu+\Delta\nu$ 频率范围内的声学振动相应于以下双重范围内的 η 值：$\eta,\eta+\Delta\eta$ 和 $-\eta,-(\eta+\Delta\eta)$，这里 $\Delta\eta$ 由

$$\Delta\eta = \left(\frac{\mathrm{d}\eta}{\mathrm{d}\nu_1}\right)_{\nu_1=\nu}\Delta\nu$$

给出．这样由(5.18)式可知对于一个 L 个元胞的有限链，在上述频率范围内有

---

① M. Blackman, *Proc. Roy. Soc.* A, **149**, 117 (1935).

$$2L\Delta\eta = 2L\left(\frac{\mathrm{d}\eta}{\mathrm{d}\nu_1}\right)_{\nu_1=\nu}\Delta\nu$$

个声学振动，式中因子 2 是引入了 η 值的双重范围. 同样可知在同一频率间隔中光学振动的数目为

$$2L\left(\frac{\mathrm{d}\eta}{\mathrm{d}\nu_2}\right)_{\nu_2=\nu}\Delta\nu.$$

因此线性链的热容即由下式给出：

$$C_V = 2Lk\int\frac{\mathrm{e}^{h\nu/kT}}{(\mathrm{e}^{h\nu/kT}-1)^2}(h\nu/kT)^2\left[\left(\frac{\mathrm{d}\eta}{\mathrm{d}\nu_1}\right)_{\nu_1=\nu}+\left(\frac{\mathrm{d}\eta}{\mathrm{d}\nu_2}\right)_{\nu_2=\nu}\right]\mathrm{d}\nu. \tag{6.5}$$

声学和光学频率都局限在一定范围内；在上面的表达式中，两个积分项将理解为分别有各自的积分范围.

如果我们对这种情况采用德拜近似，频率与 η 的关系就由下式给出（参见(5.12)式）

$$\nu_{\text{app}} = \left(\frac{\phi''}{2(m+m')}\right)^{\frac{1}{2}}\eta. \tag{6.6}$$

从而在频率间隔 $\nu,\nu+\Delta\nu$ 内的振动数即为

$$2L\Delta\eta = 2L\left(\frac{\mathrm{d}\eta}{\mathrm{d}\nu_{\text{app}}}\right)\Delta\nu = 2L\left(\frac{2(m+m')}{\phi''}\right)^{\frac{1}{2}}\Delta\nu. \tag{6.7}$$

最大频率 ν_D 由归一化条件

$$\int_0^{\nu_D}2L\left(\frac{2(m+m')}{\phi''}\right)^{\frac{1}{2}}\mathrm{d}\nu = 2L,$$

或

$$\nu_D = \left(\frac{\phi''}{2(m+m')}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{6.8}$$

来确定. 频率分布则可以写成

$$f(\nu) = 2\left(\frac{2(m+m')}{\phi''}\right)^{\frac{1}{2}} = \begin{cases}\dfrac{2}{\nu_D}, & 0<\nu<\nu_D,\\ 0, & \nu_D<\nu;\end{cases} \tag{6.9}$$

所以连续介质近似中的比热即由下式给出

$$\begin{aligned}(C_V)_{\text{app}} &= \frac{2Lk}{\nu_D}\int_0^{\nu_D}\frac{\mathrm{e}^{h\nu/kT}}{(\mathrm{e}^{h\nu/kT}-1)^2}(h\nu/kT)^2\mathrm{d}\nu\\ &= 2Lk\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)\int_0^{\Theta_D/T}\frac{\xi^2\mathrm{e}^{\xi}}{(\mathrm{e}^{\xi}-1)^2}\mathrm{d}\xi,\end{aligned} \tag{6.10}$$

式中

$$\Theta_D = \frac{h\nu_D}{k} = \frac{h}{k}\left[\frac{\phi''}{2(m+m')}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{6.11}$$

是德拜温度.

下面是一种表述近似式(6.10)对精确式(6.5)的偏离的简单方式：如果简单地令(6.5)与(6.10)两式相等，则对任一特定的 T 我们都可以从这个关系中计算出一个 Θ_D 的值. 可以想见这样计算出来的 Θ_D 值只对很小的 T 才能与(6.11)式精确一致，因为只有在这种极限情形中德拜公式(6.10)才是准确的. Θ_D 对这个极限值的偏离可以被方便地用做近似公式不精确程度的度量. 布莱克曼[①]以这种方式对一些不同情形计算出 Θ_D 作为 T 的函数，并把结果以曲线方式表示出来；他的曲线示于图 8. 我们注意到频率 ν_1 和 ν_2，因此还有比热，都只依赖于以下两个参数：频率极大值(见(6.4)式)

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\left\{\frac{2(m+m')\phi''}{mm'}\right\}^{\frac{1}{2}}$$

和质量比

$$m'/m.$$

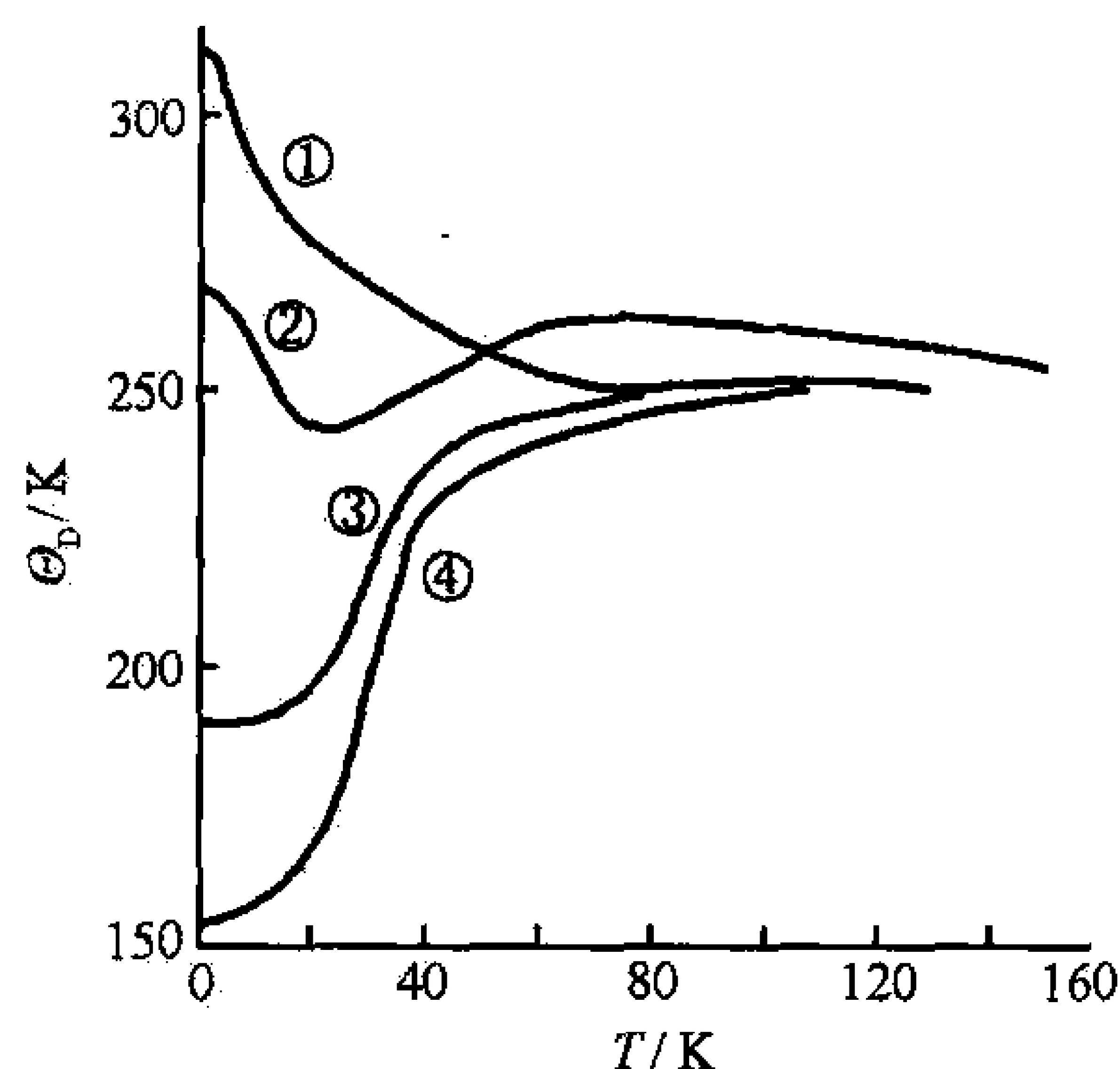


图 8　具有不同原子质量比的线性双原子链的 Θ_D 值
① $m'/m=1$；② $=3$；③ $=8$；④ $=13$.

布莱克曼所考虑的情形相应于同一任意的固定 ν_0 值(即 $h\nu_0/k=200$)和不同的质量比，如图中所标明的.

假如连续介质理论对所有温度都是一种精确的近似，那么 Θ_D 应当表现为一条水平直线，其值由(6.11)式给出. 而从图 8 的实际曲线中，我们特别注意到以下几点：

(i) Θ_D 远非与温度无关，且在低温下表现出明显的变化.

(ii) 虽然 Θ_D 在高温下趋于相当一致的值，但该值与 $T=0$ 的低温极限值(即(6.11)式给出的值)相差很远. 这表明虽然在较高温度下可以适当选择参数 Θ_D 的值，由德拜公式较好地表述比热，但并不一定就肯定了晶格振动可以由弹性波适当地取代的想法；以这样方式使用的公式变得主要具有启发性意义.

① M. Blackman, *Proc. Roy. Soc.* A, **148**, 365 (1935).

(iii) 从(6.10)式容易看出，这种线性情形中与 T^3 定律相类比的是一个线性定律 $C_V \propto T$；这极限定律成立的范围在曲线上应当是紧靠 $T=0$ 的 Θ_D 值为常数的范围. 而所示的曲线表明这一区域极端狭窄，几乎只能作为 $T=0$ 处的水平切线而辨识出来.

(iv) 曲线②有一极小值，Θ_D 在那里是平稳的. 如果相应的温度与 Θ_D 相比较足够低，从而德拜公式中的积分上限可写为∞，我们就会在该极小值的附近得到乱真的 T^3 变化，这与 $T=0$ 处的真实 T^3 区域毫无关系. 这种类型的极小值总是出现在实际晶体的曲线中，显然是与实验中证实的 T^3 区域相关的.

以下将会看到，所有上述特点在实际的三维情形中都将保持，但在程度上有所减弱.

三维晶格中的晶格振动具有和线性情形非常相似的一般特点. 在第五章将证明其运动方程可以相当普遍地建立起来，而无须对相互作用力作任何假定，而且进一步还可以很容易地将方程简化. 就眼前的目的，我们只需援引将在第五章中给出的结果.

让我们来考虑一个每个元胞中有几个粒子的一般晶格结构，以指数 $k=1, 2, \cdots, n$ 区分同一元胞中的不同粒子. 选取任一元胞作为参考，我们可以用三维的晶格指数 $\boldsymbol{l}(l^1, l^2, l^3)$来标志不同的元胞，与第 3 节中考虑的简单格子的情形完全一样. 这样在一般格子中的一个粒子就由指数 l 和 k 表明.

如果把一个晶格的总势能 Φ 表示为晶格粒子离开其平衡位置的位移的函数，我们可以写出它对于粒子位移诸分量 $u_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$(粒子$\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$位移矢量的 α 分量，$\alpha=1,2,3$)的微商. 晶格的小振动是由二阶微商

$$\left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} \partial u_\beta\begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix}}\right]_0 = \Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l-l' \\ k\,k' \end{pmatrix} \tag{6.12}$$

支配的. 等式右方的符号部分地是为了简化而引入的，但更重要的是由于它显示了这样的事实，即二阶微商仅依赖于相对元胞指数 $l-l'$而不依赖于个别指数 l 和 l'.

如果把一个晶格粒子$\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$在平衡位形中的位置矢量记为 $\boldsymbol{x}\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$，则运动方程的复数解就是下列形式：

$$\boldsymbol{u}\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = \boldsymbol{u}^0(k)\exp\left[2\pi \mathrm{i}\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} - \mathrm{i}\omega t\right], \tag{6.13}$$

式中 $\boldsymbol{u}^0(k)$是一仅与 k 有关的常矢量. 对于一个给定的 $\boldsymbol{y}$，角频率 $\omega=2\pi\nu$ 由下面的行列式方程确定：

$$\left| C_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ k\,k' \end{pmatrix} - \omega^2 \delta_{kk'}\delta_{\alpha\beta} \right| = 0, \tag{6.14}$$

式中 $C_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ k\,k' \end{pmatrix}$定义为

$$C_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ k\,k' \end{pmatrix}=\frac{1}{(m_k m_{k'})^{\frac{1}{2}}}\sum_l \Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l \\ k\,k' \end{pmatrix}$$

$$\times \exp\left\{-2\pi \mathrm{i}\boldsymbol{y}\cdot\left[\boldsymbol{x}\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}-\boldsymbol{x}\begin{pmatrix} 0 \\ k' \end{pmatrix}\right]\right\}, \tag{6.15}$$

求和对 l^1,l^2,l^3 的所有的整数值进行，$m_k,m_{k'}$是粒子质量；(6.14)式中的 $\delta_{kk'},\delta_{\alpha\beta}$表示克罗内克(Kronecker)符号，例如

$$\delta_{ij}=\begin{cases}1 & i=j; \\ 0 & i\neq j.\end{cases} \tag{6.16}$$

如果我们以(1,1),(2,1),(3,1),(1,2),…,(1,n),(2,n),(3,n)的次序排列一对指数(α,k)，那么元素 $C_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ k\,k' \end{pmatrix}$可以列在一个方列阵(方矩阵)中：

$$\begin{bmatrix} C_{11}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ 11 \end{pmatrix} & C_{12}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ 11 \end{pmatrix} & C_{13}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ 11 \end{pmatrix} \cdots C_{11}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ 1n \end{pmatrix} & C_{12}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ 1n \end{pmatrix} & C_{13}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ 1n \end{pmatrix} \\ C_{21}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ 11 \end{pmatrix} & C_{22}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ 11 \end{pmatrix} & C_{23}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ 11 \end{pmatrix}\cdots\cdots & & & \\ C_{31}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ 11 \end{pmatrix}\cdots\cdots & & & & & \\ C_{31}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ n1 \end{pmatrix}\cdots\cdots & & & & & C_{33}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ nn \end{pmatrix} \end{bmatrix}. \tag{6.14a}$$

(6.14)式的左方不过是上述矩阵的特征(或久期)行列式的缩写.

(6.14)式是 ω^2 的 $3n$ 次方程；我们可以像以前一样仅限于考虑正频率；这样该方程就给出 $3n$ 个频率. 对于每一个这样的频率，我们都有一个形式为(6.13)式的特征解；这里不必要讨论如何确定偏振矢量 $\boldsymbol{u}^0(k)$. 实数解的构成与线性情形一样，对于一个给定的 $\boldsymbol{y}$，相应于(6.14)式给出的 $3n$ 个频率中的每一个频率我们正好得到一个实数行波.

与线性链的情形完全一样，不是所有的 $\boldsymbol{y}$ 值都相应于不同的解. 这可以由下面的说明很容易地看出：让我们把 $\boldsymbol{x}\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$写成

$$\boldsymbol{x}\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}=\boldsymbol{x}(l)+\boldsymbol{x}(k),$$

式中 $\boldsymbol{x}(l)$是**晶格矢量**：

$$\boldsymbol{x}(l)=l^1\boldsymbol{a}_1+l^2\boldsymbol{a}_2+l^3\boldsymbol{a}_3, \tag{6.17}$$

$\boldsymbol{a}_1,\boldsymbol{a}_2,\boldsymbol{a}_3$ 是形成元胞边界的基矢. 由于 $\boldsymbol{x}(k)$不依赖于指数 l，(6.13) 式表明运动的

相位在由一个元胞到另一个元胞时以因子

$$e^{2\pi i \boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(l)} \tag{6.18}$$

逐步改变.我们注意到以

$$\boldsymbol{b}^1=\frac{\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3}{|\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3|},\quad \boldsymbol{b}^2=\frac{\boldsymbol{a}_3\times\boldsymbol{a}_1}{|\boldsymbol{a}_2\cdot\boldsymbol{a}_3\times\boldsymbol{a}_1|},\quad \boldsymbol{b}^3=\frac{\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2}{|\boldsymbol{a}_3\cdot\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2|} \tag{6.19}$$

定义的**倒易基矢量**有这样的性质,即按式(6.20)给出的规则,它们与基矢 $\boldsymbol{a}_1,\boldsymbol{a}_2,\boldsymbol{a}_3$ 的标积等于 1 或 0:

$$\boldsymbol{b}^i\cdot\boldsymbol{a}_j=\delta_{ij}. \tag{6.20}$$

让我们在 $\boldsymbol{y}$ 空间以倒易基矢量定义一个**倒易晶格**;那么倒易晶格中一个晶格矢量就具有下列形式:

$$\boldsymbol{y}(h)=h_1\boldsymbol{b}^1+h_2\boldsymbol{b}^2+h_3\boldsymbol{b}^3, \tag{6.21}$$

$h(h_1,h_2,h_3)$是整数.由(6.20)式立即可知一个晶格矢量与一个倒易晶格矢量的标积是一个整数:

$$\boldsymbol{x}(l)\cdot\boldsymbol{y}(h)=l^1h_1+l^2h_2+l^3h_3. \tag{6.22}$$

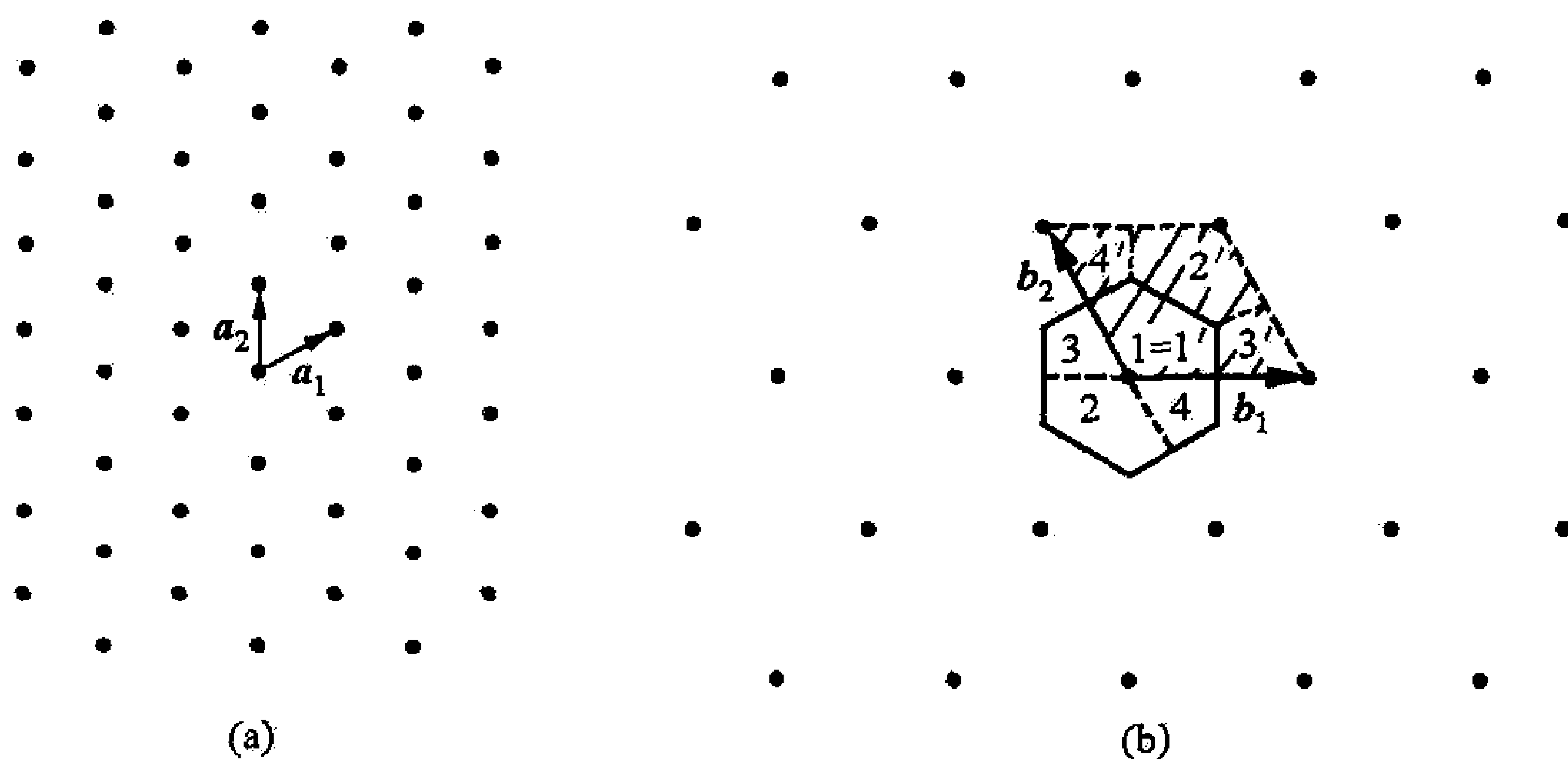
可见如果我们给 $\boldsymbol{y}$ 加上一任意倒易格矢 $\boldsymbol{y}(h)$,(6.18)式的相位因子不受影响.因而**如果我们把 $\boldsymbol{y}$ 的值局限在 $\boldsymbol{y}$ 空间中的一个倒易晶格元胞内,就概括了(6.13)式的所有不同的解**,因为对于该元胞之外的任一点来说,都在元胞内存在一个和它相差一个倒易格矢的点.

然而并不总是必须选择一个倒易晶格元胞来限制 $\boldsymbol{y}$ 值;事实上对于许多实际问题选择 $\boldsymbol{y}$ 空间中一个等价的区域常被证明是方便的,这个区域具有和倒易元胞相同的体积,但对称性更高;唯一要满足的准则是所选用的区域不能有其间以一倒易格矢相关联的两个点.我们用一个六角网络(图 9(a))来说明这一点.其矢的最简单选择 $\boldsymbol{a}_1,\boldsymbol{a}_2$ 并不具有六角对称性.其倒易晶格元胞(图中阴影部分)也不具有六角对称性.更对称的区域是围绕一个晶格点的六边形(如图 9(b)所示),由该点与其六个近邻间的平分线构成六条边.从图中显而易见该区与一个倒易元胞是完全等价的,因为由不带撇和带撇的同一数字所标记的倒易元胞和六角区域的相应部分显然只相差一个倒易晶格矢量.

在第 4 节中我们已经看到,为了得到频率分布,可以通过周期性边界条件而把振动归一到一个有限体积 V 中.周期性边界条件使 $\boldsymbol{y}$ 局限于某些分立的值,它们由 $\boldsymbol{y}$ 空间中均匀分布的点所代表;$\boldsymbol{y}$ 空间中这些代表点的密度是一个准确的常数,其值等于 V.我们注意到一个倒易元胞的体积是由

$$|\boldsymbol{b}^1\cdot\boldsymbol{b}^2\times\boldsymbol{b}^3|=\frac{|(\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3)\cdot[(\boldsymbol{a}_3\times\boldsymbol{a}_1)\times(\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2)]|}{|\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3|^3}$$

$$=\frac{1}{|\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3|}=\frac{1}{v_a} \tag{6.23}$$



(a) (b)

图 9

(a) 六角网格；(b) 倒易晶格

给出的，因为$(a_1 \cdot a_2 \times a_3)$等于晶格元胞的体积. 将上式乘以代表点的密度 V，我们得到 y 值的总数为

$$V \times \frac{1}{v_a} = N,$$

这里 N 是 V 中晶格元胞的数目. 由于对每个 y 存在 $3n$ 个实波，振动模的总数即为

$$3nN,$$

它恰好是 V 中所含晶格粒子的自由度总数. 这个事实进一步不但肯定了把 y 值限制在一个倒易元胞中能得所有不同的解，而且同一元胞中不同的 y 值事实上相应于不同的解. 从而我们可以把分布函数 $f(\nu)$写成

$$f(\nu) = \frac{V}{N} \lim_{\Delta\nu \to 0} \frac{1}{\Delta\nu} \sum_{j=1}^{3n} \iiint\limits_{\nu \leqslant \nu_j(y_1 y_2 y_3) \leqslant \nu + \Delta\nu} \mathrm{d}y_1 \mathrm{d}y_2 \mathrm{d}y_3, \tag{6.24}$$

式中积分是在一个倒易元胞中进行.(6.24)式明显地与(4.20)式对 $f(\nu)$的归一化相对应，就是说

$$\int f(\nu)\mathrm{d}\nu = 3n. \tag{6.25}$$

对晶体中频率分布函数 $f(\nu)$的计算已提出过各种不同的方法. 现在我们简要介绍这些方法并讨论由这些方法所得到的 $f(\nu)$的某些特征.

计算 $f(\nu)$最通用的方法是布莱克曼[①]提出的. 它的做法是选择 y 空间中一个倒易元胞内有限数目的均匀分布点，或者干脆选择具有最高对称性的一个等价区域. 这些 y 值中每一个的 $3n$ 个频率由(6.14)式确定. 最后将频率坐标划分为若干适当选择的有限间隔，计算落入每个间隔内的频率数. 如果把所得数字画在纵坐标上，相对于相应间隔中的频率作图，就会得到一个阶梯状曲线，它可以连成一光滑

---

① M. Blackman, *Proc. Roy. Soc.* A, **159**, 416 (1937).

的曲线. 然后调整纵坐标使得代表频率分布函数 $f(\nu)$ 的曲线满足(6.25)式的归一化条件. 对于具有特殊对称性的结构,有关 $\boldsymbol{y}$ 空间诸组对称分布点的(6.14)式是相同的,所以该方程只需对所考虑的 $\boldsymbol{y}$ 值总数的一小部分求解就够了. 对于像 NaCl 那样具有立方对称性的晶格,只要对一倒易元胞的 1/48 体积内的点求解. 但即使如此,这种计算的实际数值计算工作是非常可观的.

布莱克曼在只有最近邻和次近邻相互作用的简化假设下用这种方法对一个二维正方晶格和简单的单原子立方晶格计算了频率分布. 由该分布函数所计算的 (Θ_D, T) 曲线与他对线性链所得的曲线相似.

休斯敦(W. V. Houston)[①]对上述数值方法作了某些改进. 总可以在倒易空间中找到通过其原点的一些直线,对这些直线来说,频率方程(6.14)可得到精确解,因而对倒易空间中若干方向 (θ_s, ϕ_s) 可以很容易得到单位立体角内的频率分布 $F(\nu, \theta_s, \phi_s)$. 它们可以展开成以下形式的球谐函数:

$$F(\nu, \theta_s, \phi_s) = \sum_i f_i(\nu) Y_i(\theta_s, \phi_s), \tag{6.26}$$

式中 Y 经适当选择可以计及晶格对称性;等式右方的项数相应于某种程度的近似. 使这个项数等于已求解频率方程的方向 (θ_s, ϕ_s) 的数目,就可以解出 $f_i(\nu)$. 总的分布函数 $f(\nu)$ 则为

$$f(\nu) = \iint F(\nu, \theta, \phi) \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\phi = 4\pi f_0(\nu) Y_0.$$

休斯敦用这种方法求解一个单原子简单立方晶格的频率分布,其力常数与布莱克曼选择的相同. 与布莱克曼的有限阶梯函数不同,休斯敦的 $f(\nu)$ 曲线有若干尖锐的峰,该处的值实际上是无限的(参阅第 62 页). 然而峰下的面积是有限的. 根据这个分布函数所画的 Θ_D 与 T 的关系曲线比布莱克曼的曲线要倾斜得多.

与这些求解频率分布的数值方法不同,蒙托罗尔(E. W. Montroll)[②]提出一种用解析表达式近似频率分布的方法. 为了确定所有 $3nN$ 个圆频率 $\omega_j^2(\boldsymbol{y}_l)$,必须对倒易晶格元胞中 N 个 $\boldsymbol{y}$ 值求得矩阵(6.14a)的特征根. 把这些 $\boldsymbol{y}$ 值记为 $\boldsymbol{y}_1, \boldsymbol{y}_2, \cdots, \boldsymbol{y}_N$,并把(6.14a)式中每一行都除以 $(2\pi)^2$ 所得的矩阵记为 $\boldsymbol{C}(\boldsymbol{y})$,那么,如果 $\omega/2\pi = \nu$,显然,$\nu_j^2(\boldsymbol{y}_l)(j=1,2,\cdots,3n; l=1,2,\cdots,N)$ 就是 $N\times N$ 对角矩阵的特征根:

$$\boldsymbol{C} = \begin{bmatrix} \boldsymbol{C}(\boldsymbol{y}_1) & 0 \cdots\cdots\cdots 0 \\ 0 & \boldsymbol{C}(\boldsymbol{y}_2) \cdots\cdots\cdots \\ \cdots\cdots\cdots & \cdots\cdots\cdots \\ \cdots\cdots\cdots & \cdots\cdots\cdots \\ 0 \cdots\cdots\cdots & \boldsymbol{C}(\boldsymbol{y}_N) \end{bmatrix}, \tag{6.27}$$

---

① W. V. Houston, *Rev. Mod. Phys.* **20**, 161 (1948).

② E. W. Montroll, *J. Chem. Phys.* **10**, 218 (1942); 同前, **11**, 481 (1943).

该矩阵中每个对角元素 $C(y_1)$是一个如上面所定义的 $3n\times3n$ 矩阵. 现在根据一个熟知的矩阵定理可知,只要我们按惯例当一特征根是 d 度简并时将其取 d 次,则矩阵 C 所有特征根的 k 次方之和为 C^k 的迹(即 C 的 k 次方的对角元素之和). 这样,如把 C 的特征根 $\nu_j^2(y_l)$的 k 次方的平均值记为 μ_{2k},就有

$$\mu_0=\frac{1}{3nN}\operatorname{tr}\boldsymbol{C}^0=1,$$

及

$$\begin{aligned}\mu_{2k}&=\frac{1}{3nN}\operatorname{tr}\boldsymbol{C}^k=\frac{1}{3nN}\sum_{l=1}^{N}\operatorname{tr}\{\boldsymbol{C}(\boldsymbol{y}_l)\}^k\\&=\frac{1}{3nN}\sum_{j=1}^{3n}\sum_{l=1}^{N}[\nu_j^2(\boldsymbol{y}_l)]^k\quad(k=1,2,3,\cdots),\end{aligned}\tag{6.28}$$

因此根据定义 μ_{2k}正是分布函数的第 $2k$ 级矩. 假定集合$\{\nu_i(y_l)\}$是密集分布的,我们可以写出

$$\mu_{2k}=\int f(\nu)\nu^{2k}\mathrm{d}\nu\Big/\int f(\nu)\mathrm{d}\nu.\tag{6.29}$$

由于频率是 C 的特征根的平方根,分布函数 $f(\nu)$是 ν 的偶函数. 因此如果 $\nu_m(\nu_m>0)$表示最高频率,则(6.29)式中的积分限可以选为从 $-\nu_m$ 至 ν_m,以使奇数级矩 μ_{2k+1}均为零. 按照蒙托罗尔的方法我们在下面把分布函数以矩 μ_{2k}表示. 令

$$f(\nu)=\sum_{n=0}^{\infty}a_n\mathrm{P}_n(\nu/\nu_m),\tag{6.30}$$

式中 $\mathrm{P}_n(\nu/\nu_m)$是以 ν/ν_m 为宗量的勒让德(Legendre)多项式,a_n 由下式给出

$$a_n=\frac{2n+1}{2}\int_{-1}^{1}f(x\nu_m)\mathrm{P}_n(x)\mathrm{d}x.\tag{6.31}$$

如果现在

$$u_k=\int_{-1}^{1}f(x\nu_m)x^k\mathrm{d}x,\tag{6.32}$$

则

$$u_k=\int_{-\nu_m}^{\nu_m}f(\nu)\nu^k\mathrm{d}\nu\Big/\int_{-\nu_m}^{\nu_m}f(\nu)\mathrm{d}\nu=\frac{1}{6n}\nu_m^{k+1}u_k,\tag{6.33}$$

因为

$$\int_0^{\nu_m}f(\nu)\mathrm{d}\nu=3n.$$

借助于这些关系,并忆及所有奇数级矩均为零和奇数级勒让德多项式只含 x 的奇数次方的项,我们很容易求得

$$a_1=a_3=a_5=\cdots=a_{2k+1}=0,$$

$$a_0=(6n)\mu_0/(2\nu_m),\quad a_2=(6n)5(3\mu_2-\mu_0\nu_m^2)/(4\nu_m^3);$$

一般地有

$$a_{2k} = 6n \frac{4k+1}{(2k)!2^{k+1}\nu_m} - \left\{ \frac{d^{2k}}{dz^{2k}}(z^2-1)^{2k} \right\}_{z^k=\mu_k/\nu_m^k}. \tag{6.34}$$

所以如果 μ_k 已知，则分布函数 $f(\nu)$ 可以求得为一个勒让德多项式组成的级数. 由于 μ_k 可借助于(6.27)式确定而无须实际求解频率方程(6.14)，这种确定 $f(\nu)$ 的方法比数值方法的计算量大大减少. 关于这种方法还有一点值得提及的是，因为一个热力学量(作为温度的函数)一般是对所有简正模式的平均，它可以如蒙托罗尔所表明的[①]以矩的级数来表示，这就完全避免了采用分布函数. 因此在这种级数迅速收敛的情形中，这种方法会有很大的优越性.

蒙托罗尔[②]及其和皮索耳(D. C. Peasle)[③]在只有最近邻和次近邻相互作用的简化假设下用这种方法分别计算了单原子简单格子和体心立方晶格的频率分布. 这种晶格的矩阵 $\mathbf{C}(\boldsymbol{y})$ 是 3×3 矩阵，且可容易地求得多级矩的明确表达式. 这些作者确定了直到 $k=5$ 的(6.30)式中的系数 a_{2k}. 他们的结果总的来讲与布莱克曼[④]和法恩(P. C. Fine)[⑤]用数值方法对这两类晶格所得的分布函数是相符的.

单原子晶格频率分布的一个特点是它们有两个最大值，一个在大约 $\nu_m/2$ 处，另一个接近频率上限 ν_m. 鉴于这种结果，布雷尼希(W. Brenig)和施罗德(M. Schröder)[⑥]最近建议，$f(\nu)$ 可以写成以下的足够好的近似形式：

$$f(\nu) = z_D(\nu) + \alpha_E \delta(\nu - \nu_E). \tag{6.35}$$

这里 $\delta(\nu-\nu_E)$ 是狄拉克 δ 函数，$z_D(\nu)$ 是德拜公式函数；但现在截止频率 ν_c 比德拜截止频率 ν_D 要小一些. 在(6.35)式中有三个未知量，即 α_E, ν_E 和 ν_c. 通过使(6.35)式的多级矩 μ_0, μ_2 和 μ_4 的表达式与从(6.28)式得到的这些矩的相应表达式相等，可以唯一地确定 ν_c, ν_E 和 α_E. (6.35)式型的分布函数显然更适于计算比热等，因为它不过表示在德拜谱上叠加一个爱因斯坦项. 但当频率分布中出现两个以上最大值时，我们就必须叠加不同频率 $\nu_{E_1}, \nu_{E_2}, \cdots$ 的若干爱因斯坦项了. 确定各个常数 ν_c；$\nu_{E_1}, \alpha_{E_1}; \nu_{E_2}, \alpha_{E_2}; \cdots$ 就更加繁复.

蒙托罗尔[⑦]还对二维正方晶格的频率分布作了非常细致的分析研究，基于这种研究他能够求得关于 $f(\nu)$ 的闭合表达式，其中包含了关于特定力常数值的完全椭圆积分. 此项研究极令人感兴趣的一个理论结果却是 $f(\nu)$ 在这种情形下具有对

---

① 这种展开首先由蒂林(H. Thirring)给出：H. Thirring, *Phys. Zeit.* **14**, 867 (1913)；同上，**15**, 127, 180 (1914).

② E. W. Montroll, *J. Chem. Phys.* **11**, 481 (1943).

③ E. W. Montroll, D. C. Peasle, *J. Chem. Phys.* **12**, 98 (1944).

④ M. Blackman, *Proc. Roy. Soc.* A, **159**, 416 (1937).

⑤ P. C. Fine, *Phys. Rev.* **55**, 355 (1939).

⑥ W. Brenig, M. Schröder, *Zeit. f. Phys.* **132**, 312 (1952).

⑦ E. W. Montroll, *J. Chem. Phys.* **15**, 575 (1947).

数奇异点(这些奇异点是真的,不像休斯敦所得到的奇异点,那是来源于所采用的近似方法).这个结果已由一种更简单的方法推导出来,并由范霍夫(L. van Hove)[①]推广到三维情形.以下对这件工作作一简短介绍.

我们可以引入对于第 j 支简正模式的分布函数 $f_j(\nu)$:

$$f(\nu)=\sum_{j=1}^{3n}f_j(\nu),$$

那么相应于 $f_j(\nu)$ 的(6.24)式右方的积分显然代表由两个近邻表面 $\nu_j(y_1,y_2,y_3)=\nu$ 和 $\nu_j(y_1,y_2,y_3)=\nu+\Delta\nu$ 所围住的体积.因此如果 $\mathrm{d}S$ 表示 $\nu_j(y_1,y_2,y_3)=\nu$ 表面的一个面积元,Δn 表示在 $\mathrm{d}S$ 处表面的法线元,$f_j(\nu)$ 就可以写成[②]

$$f_j(\nu)=\frac{V}{N}\lim_{\Delta\nu\to 0}\frac{1}{\Delta\nu}\iint\limits_{\nu\leqslant\nu(y_1,y_2,y_3)\leqslant\nu+\Delta\nu}\Delta n\mathrm{d}S=\frac{V}{N}\lim_{\Delta\nu\to 0}\iint\frac{\Delta n}{\Delta\nu}\mathrm{d}S. \tag{6.36}$$

现在

$$\Delta\nu=\operatorname{grad}\nu(y_1,y_2,y_3)\cdot\Delta\boldsymbol{y}=\frac{\partial\nu}{\partial y_1}\Delta y_1+\frac{\partial\nu}{\partial y_2}\Delta y_2+\frac{\partial\nu}{\partial y_3}\Delta y_3, \tag{6.37}$$

而且

$$\frac{\Delta\nu}{\Delta n}=\frac{\partial\nu}{\partial y_1}\frac{\Delta y_1}{\Delta n}+\frac{\partial\nu}{\partial y_2}\frac{\Delta y_2}{\Delta n}+\frac{\partial\nu}{\partial y_3}\frac{\Delta y_3}{\Delta n}.$$

但 $\Delta y_1/\Delta n,\Delta y_2/\Delta n,\Delta y_3/\Delta n$ 在 $\Delta\nu$ 或 $\Delta n\to 0$ 的极限下是表面 $\nu(y_1,y_2,y_3)$ 法线的方向余弦.因为它们正比于 $\partial\nu_1/\partial y_1,\partial\nu/\partial y_2$ 和 $\partial\nu/\partial y_3$,我们有

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\nu}=\frac{1}{\sqrt{\{(\partial\nu/\partial y_1)^2+(\partial\nu/\partial y_2)^2+(\partial\nu/\partial y_3)^2\}}}. \tag{6.38}$$

这样(6.36)式就变成

$$f_j(\nu)=\frac{V}{N}\iint\frac{\mathrm{d}s}{\sqrt{\{(\partial\nu/\partial y_1)^2+(\partial\nu/\partial y_2)^2+(\partial\nu/\partial y_3)^2\}}}. \tag{6.39}$$

在二维情形中 $f_j(\nu)$ 显然由下式给出:

$$f_j(\nu)=\frac{V}{N}\int\frac{\mathrm{d}s}{\sqrt{\{(\partial\nu/\partial y_1)^2+(\partial\nu/\partial y_2)^2\}}}. \tag{6.40}$$

在这里 $\mathrm{d}s$ 表示曲线 $\nu(y_1,y_2)=\nu$ 的弧元.

现在再来讨论属于特定的 j 支的频率分布 $f_j(\nu)$ 中的解析奇异点就是件容易的事了.它们显然发生在所有微分 $\mathrm{d}\nu/\mathrm{d}y_2$ 都为零的"临界"点处,可以假定在这些临界点处行列式

$$\left|\frac{\partial^2\nu}{\partial y_\alpha\partial y_\beta}\right|\neq 0.$$

---

① L. van Hove, *Phys. Rev.* **89**, 1189 (1953).

② 为方便起见,在余下的公式中将略去函数 ν_j 的下角标 j.

而这只能对动力学常数的特殊值才能出现. 这意味着这些临界点是孤立的，因而数量是有限的. 在任一临界点 ν_0 的附近都可以写出不含线性项的展开式；如果展开式在二次项后断掉，则 $\partial\nu/\partial y_\alpha$ 是 y_α 的线性函数，对于 $f_j(\nu)$ 的积分可用简单方法求得. 结果是这样的：对于一个二维晶体，在 $f_j(\nu)$ 曲线的每一最大值处和最小值处都有一有限的不连续性(跳跃；前者向下，后者向上)，而在一鞍点处(即当 $\nu=\nu_c+a(y_2^2-y_1^2)$)有一个 $-\log|1-\nu/\nu_c|$ 类型的对数峰. 对于三维晶格，函数 $f_j(\nu)$ 在最大值处或最小值处是连续的，但有一切线方向的不连续性，在最大值的情形其形式为

$$f_j(\nu)\sim\begin{cases}(\nu_c-\nu)^{\frac{1}{2}}, & \text{对于 } \nu<\nu_c;\\ 0, & \text{对于 } \nu>\nu_c.\end{cases}$$

反之对最小值情形也如此；鞍点处的行为也是类似的.

因此这些奇异点属于无害的类型，不影响数值计算. 进一步可以证明(见前引的范霍夫的文章)，由于晶格的周期性，虽然在声学支和光学支中的数目不同，但在各频率支中一定会有一些临界点.

上述布莱克曼、蒙托罗尔、法恩和其他一些作者的工作中假定力是短程的，与此不同，利丹(R. H. Lyddane)和赫茨菲尔德[①](NaCl)，凯勒曼(E. W. Kellermann)[②](NaCl)，约纳(M. Iona)[③](KCl)和海伦·史密斯(Helen M. J. Smith)[④](金刚石)在计算频率分布时没有假定晶体中的力是短程的. 利丹和赫茨菲尔德只对很少几个孤立的 $\boldsymbol{y}$ 值计算了频率，由此还不能推算出频率分布. 下面我们引用凯勒曼、约纳和海伦·史密斯得到的某些结果，这些结果代表了现有的最精确的计算. 这些作者是用布莱克曼的数值方法计算频率分布的.

在凯勒曼对 NaCl 的计算中，他只考虑了最近邻的重叠力；在涉及库仑相互作用时，认为离子相当于点电荷. 重叠力的确定实质上如第 3 节中一样，是借助于观测到的晶格常数和压缩系数. 由于在晶格振动中离子偏离它们的对称位置，离子极化效应可能是相当可观的，而凯勒曼在计算中未予考虑；下一节中我们将会对由此引入的不精确性有一些认识. 点电荷和重叠相互作用是两体力；要利用本节前面给出的普通公式，只需由晶格中所有离子对之间的这种相互作用之和去代替 Φ. 一旦计算出由(6.15)式给出的系数 $C_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ k\,k'\end{pmatrix}$，就可以从(6.14)式确定频率. 计算中的

---

① R. H. Lyddane, K. F. Herzfeld, *Phys. Rev.* **54**, 846 (1938).

② E. W. Kellermann, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **238**, 513 (1940); *Proc. Roy. Soc.* A, **178**, 17 (1941).

③ M. Iona, Jr., *Phys. Rev.* **60**, 822 (1941).

④ Helen M. J. Smith, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **241**, 105 (1948).

主要困难是 (6.15) 式的级数对于库仑相互作用来说收敛得非常慢. 在第 30 节中我们会看到这种级数如何能转化为适于实际计算的快速收敛的表达式.

凯勒曼的某些结果由图 10～12 的曲线表示. 图 10 给出沿任一立方对角方向传播的各支格波的频率. 由于每个元胞内有两个粒子,应当总共有 6 个振动支相应于行列式方程(6.14)的 $3n$ 个解. 然而,由于 NaCl 结构的对称性,所有沿立方对角线的波都或是横波,或是纵波,且横波是双重的(相应于极化矢量的两种互相独立的选择). 图中声学波和光学波很容易区分,因为前者的曲线通过原点. 图 11 给出以上述方式求得的频率分布函数. 同一图中作为比较也给出基于德拜模型的频率分布(点线). 图 12 中给出的德拜温度 Θ_D 的计算值和实验值以在线性情形中同样的方式获得,即在各种温度下使德拜公式(4.26)与比热的计算值和实验值相等.

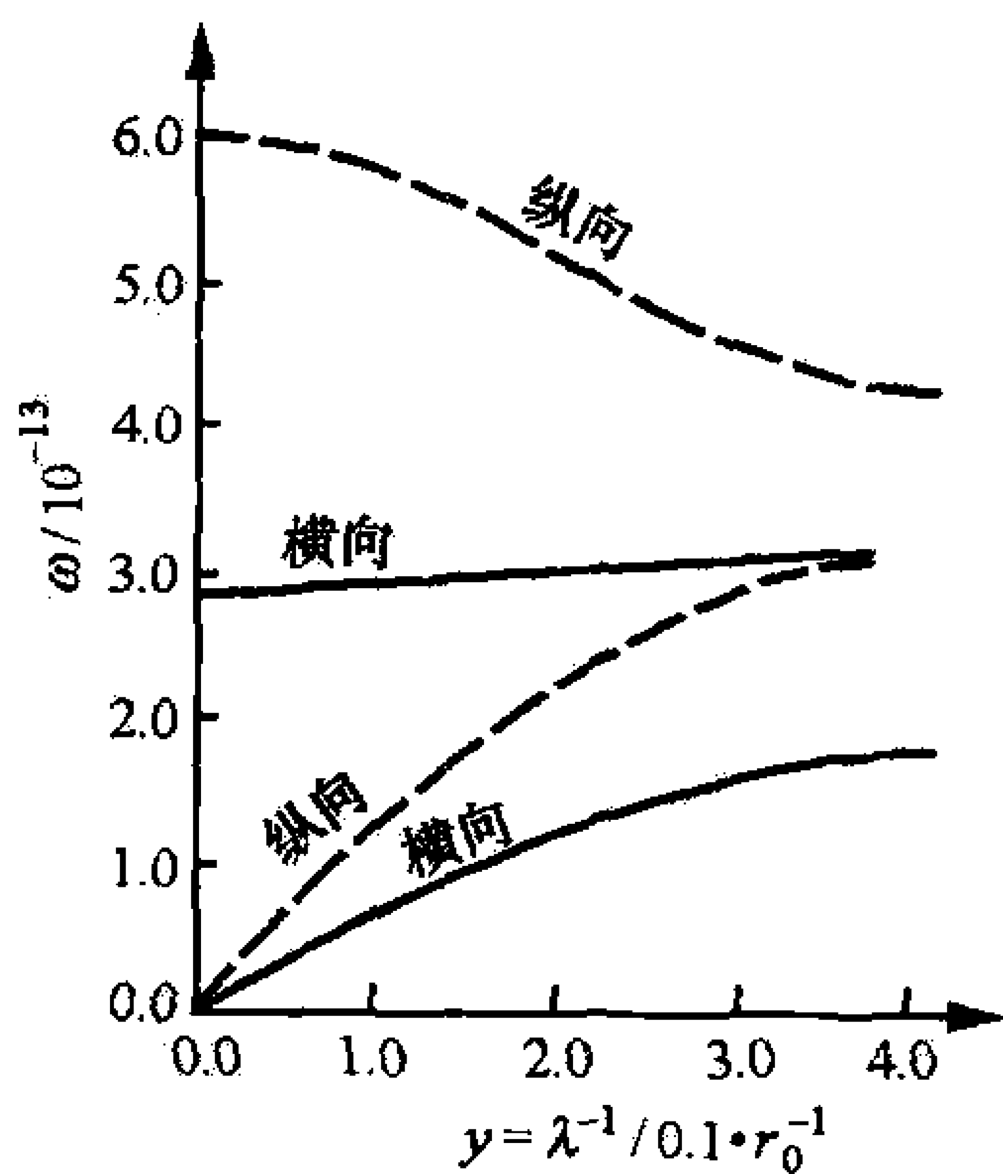


图　10

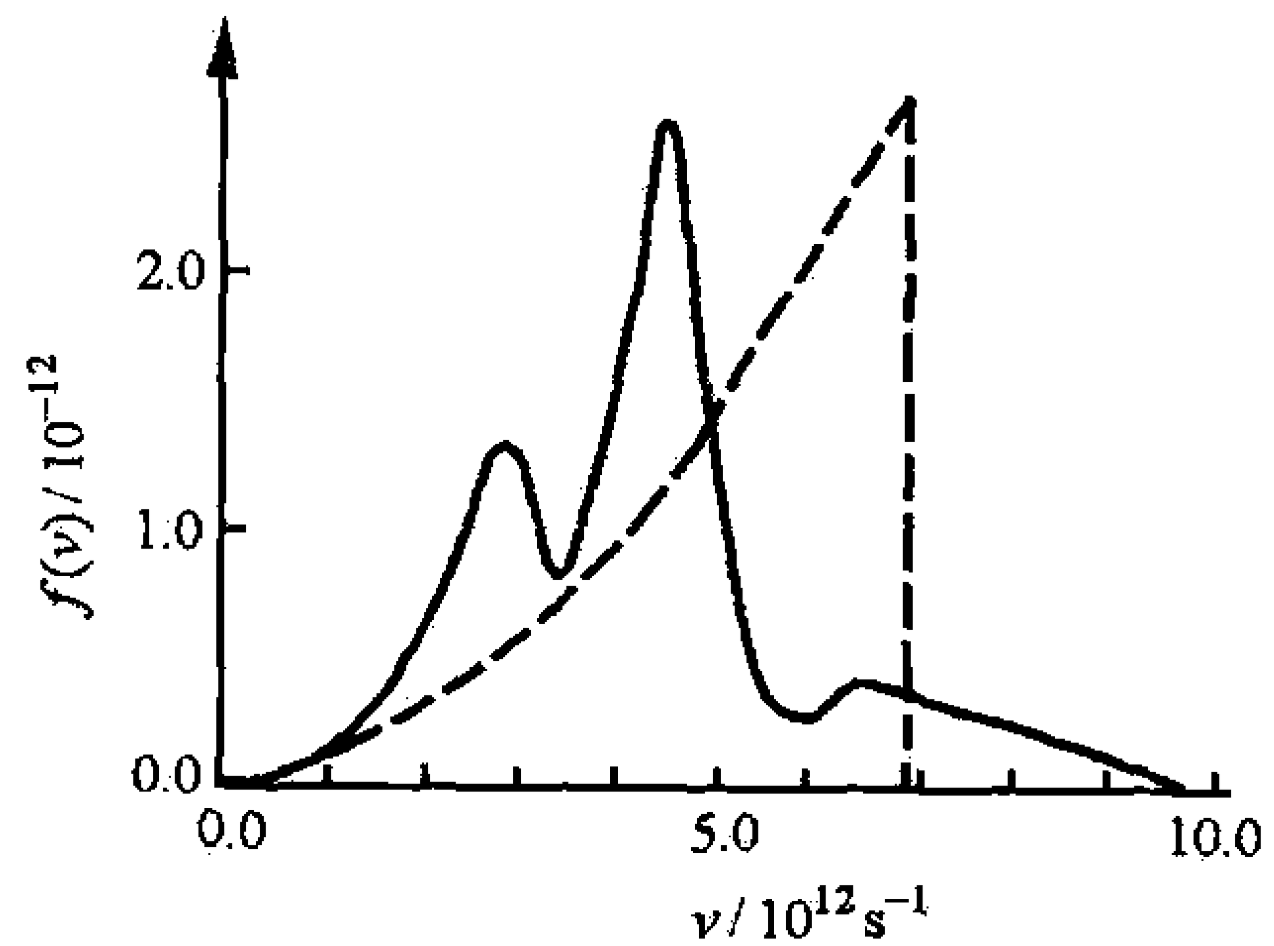


图　11

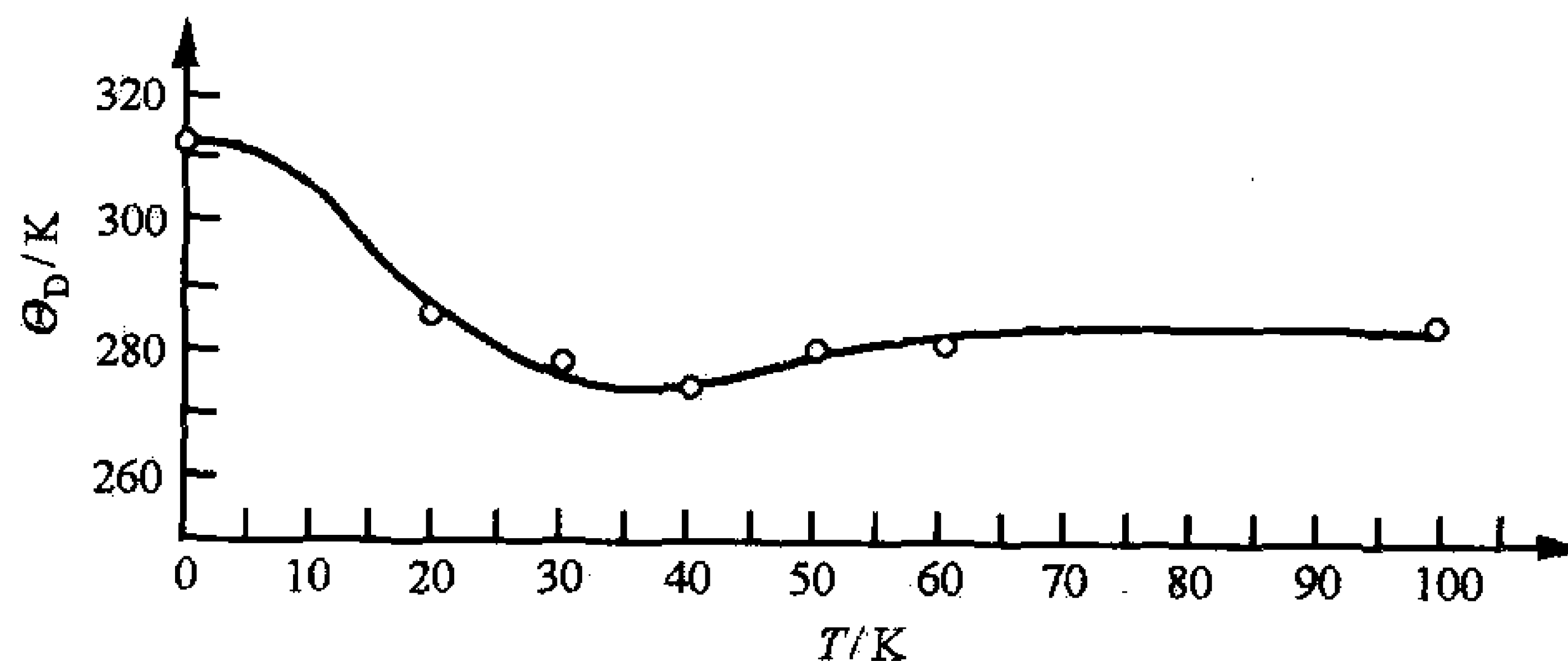


图　12

约纳对 KCl 的计算基本上是类似的. 他同时考虑 3 次近邻间的重叠力,这是由红外色散频率(见第 8,9 节)以及弹性数据确定的. 由于 K^+ 和 Cl^- 离子的质量相差不大,约纳在计算中假定它们相等. 频率分布函数和计算的(Θ_D,T)曲线分别在图 13 和图 14 中给出. 我们注意到在这种情形中德拜分布(图 13 中的细线)与根据晶格理论计算的分布更为接近. 当离子质量相等时,晶格的行为有点像每个元胞中有

一个原子的单原子固体；光学支与声学支平滑地相连接，因此表观上只有三个声学支，其上半部相应于光学振动. 这种类声学支显然比光学和声学振动形式分开的频率带的普遍情形更接近于德拜模型的近似.

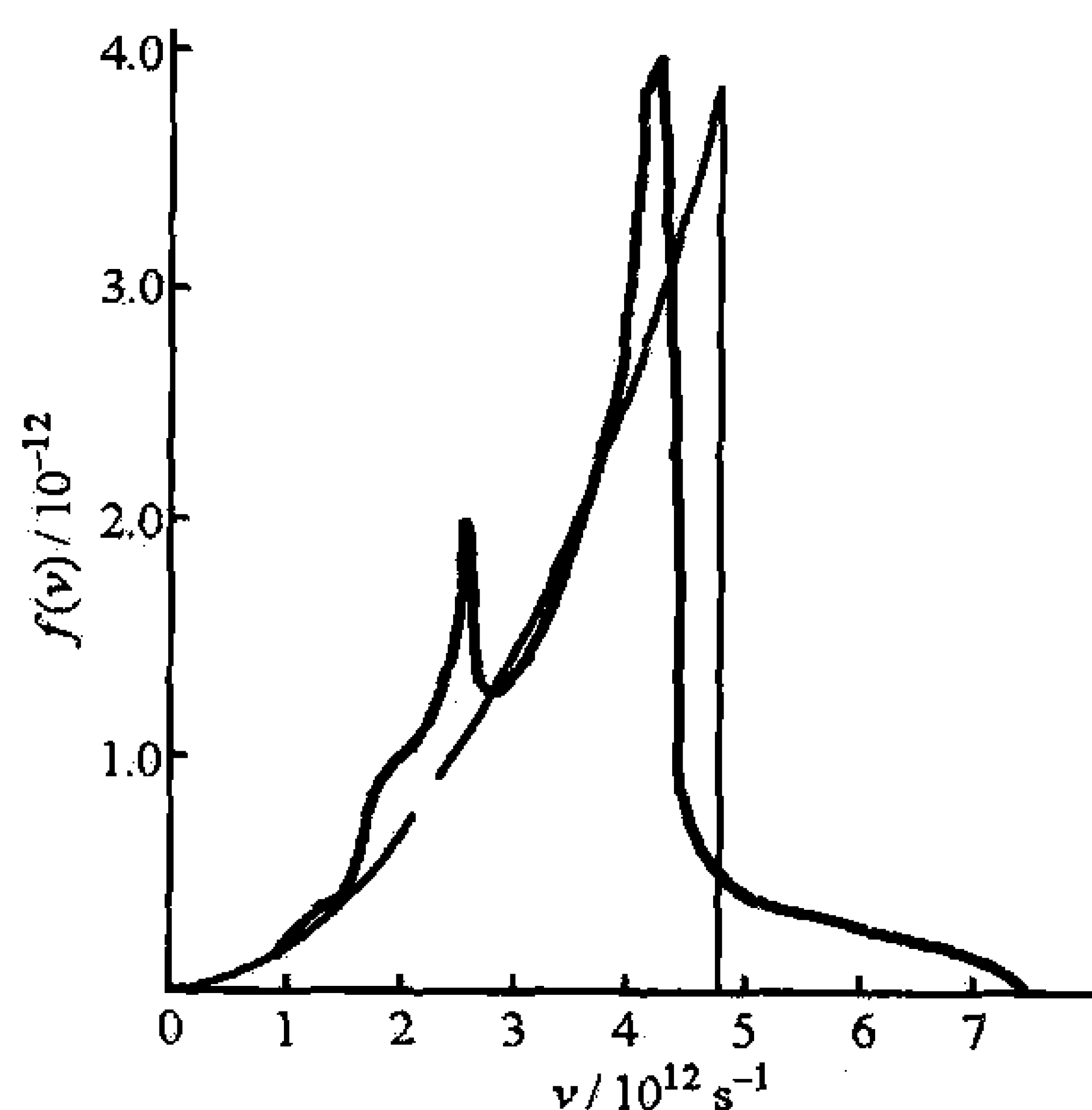


图　13

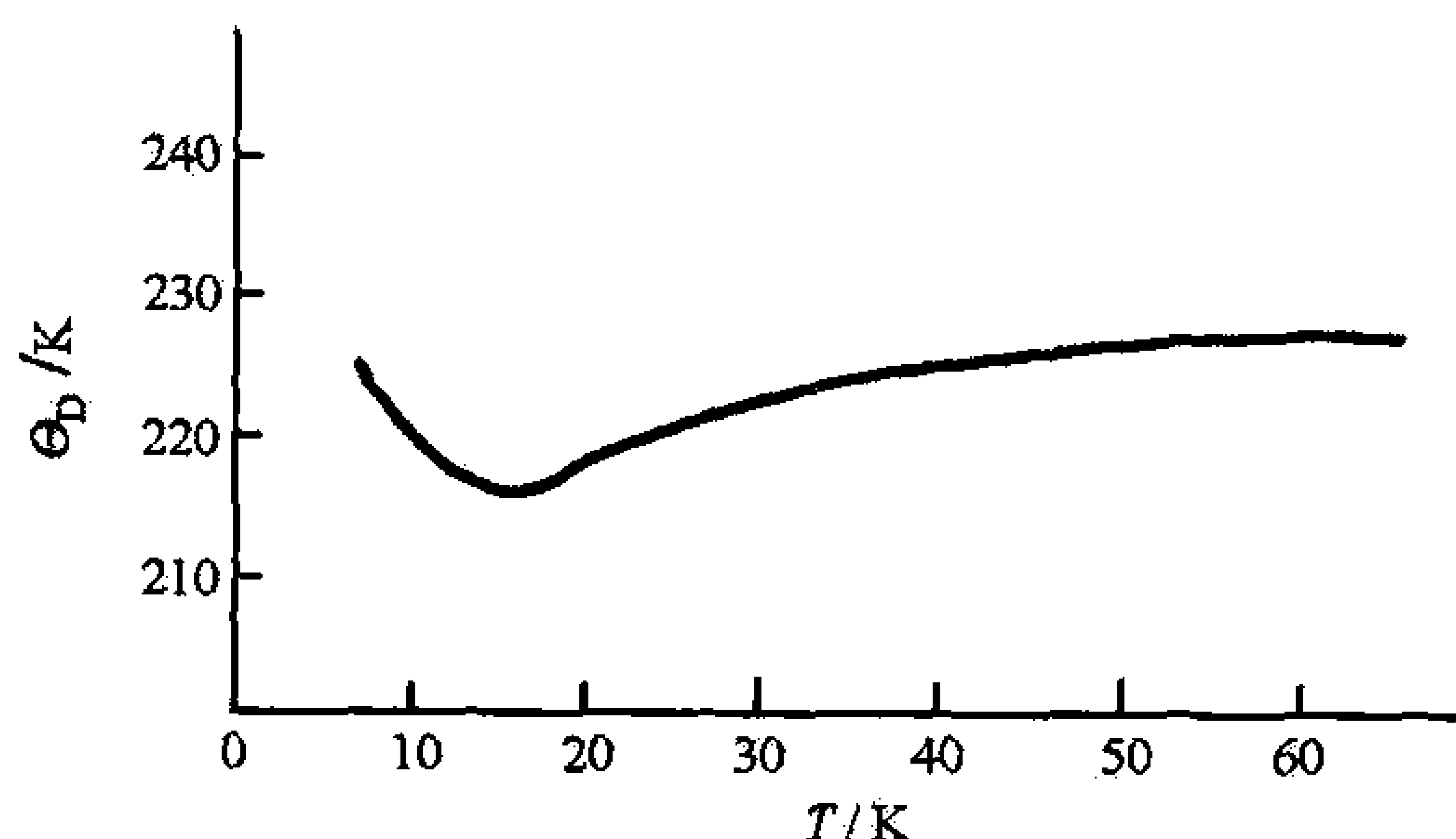


图　14

金刚石晶格中的最近邻是由价键连接的，而价键不能以中心相互作用作为恰当的近似. 因此海伦・史密斯在考虑金刚石晶格时，对于使两个最近邻相关的函数 Φ 的二阶微商未作任何假设. 她证明在考虑了金刚石结构的对称性以后，这种微商只依赖于两个独立的常数，除了最近邻相互作用，她发现根据实验证据，也应考虑次近邻间相互作用；她假定这种作用是有心的. 这样在她的处理中就有三个独立常数蕴涵在势函数中；这些常数是由拉曼频率和弹性常数来确定的. 图 15 给出沿任一立方对角方向的行进波的频率；像 NaCl 的情形一样，这些振动或是横向，或是纵向，横向是双重的. 金刚石的图 15 和 NaCl 的图 10 有一特别值得注意的不同点，即金刚石晶格中所有光学支当 $\lambda\to\infty$ 时收敛到同一极限，而在 NaCl 晶格中纵向和横向振动收敛到不同的极限. 如下节中将看到的，这一点不同是由于 NaCl 晶格中的离子特性使纵向振动伴随一个电场，这个电场提高了振动频率. 图 16 给出频率分布函数，图 17 给出德拜温度 Θ_D 的计算曲线和实验值随温度的变化.

我们注意到在所有情形中都如布莱克曼预计的在(Θ_D, T)曲线中有一最小点，它形成一个乱真的 T^3 区域. 图中的计算值也表明真实的 T^3 区域非常狭窄，只呈现为 Θ_D 曲线向 $T=0$ 轴的水平靠近. 克鲁舍斯(K. Clusius)①对 7 种卤化碱低温下的比热作了广泛的测量；他报道说没有一种情形中他能找出真正的 T^3 区域，虽然探测到了它存在的迹象.

① K. Clusius, *Zeit. f. Naturforschung*, 1, 79 (1946).

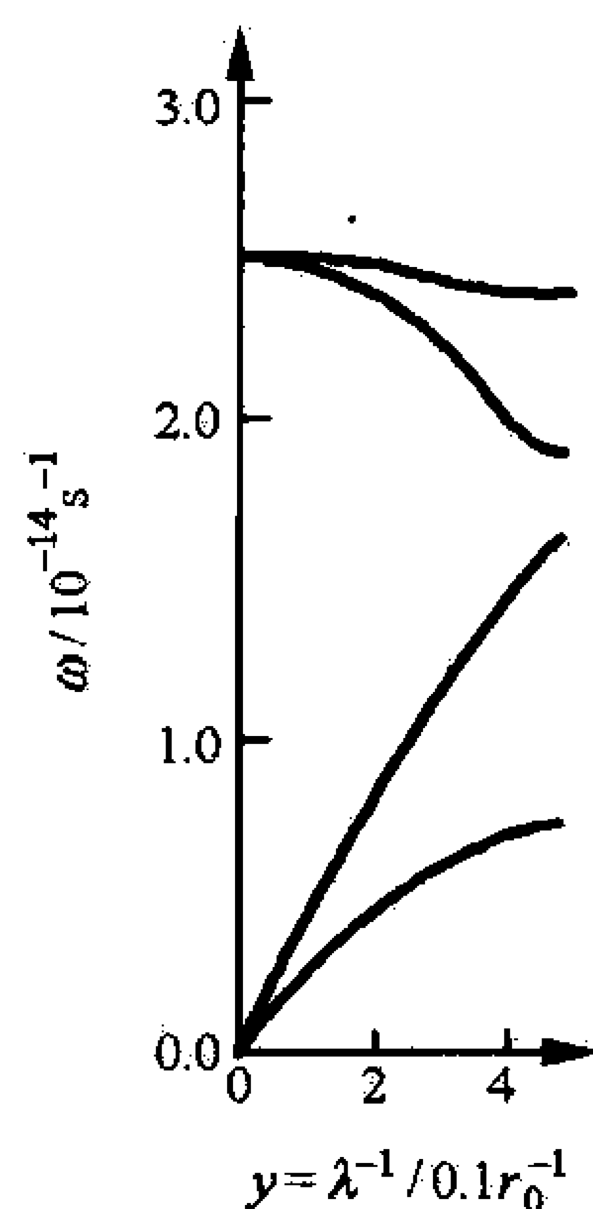


图　15

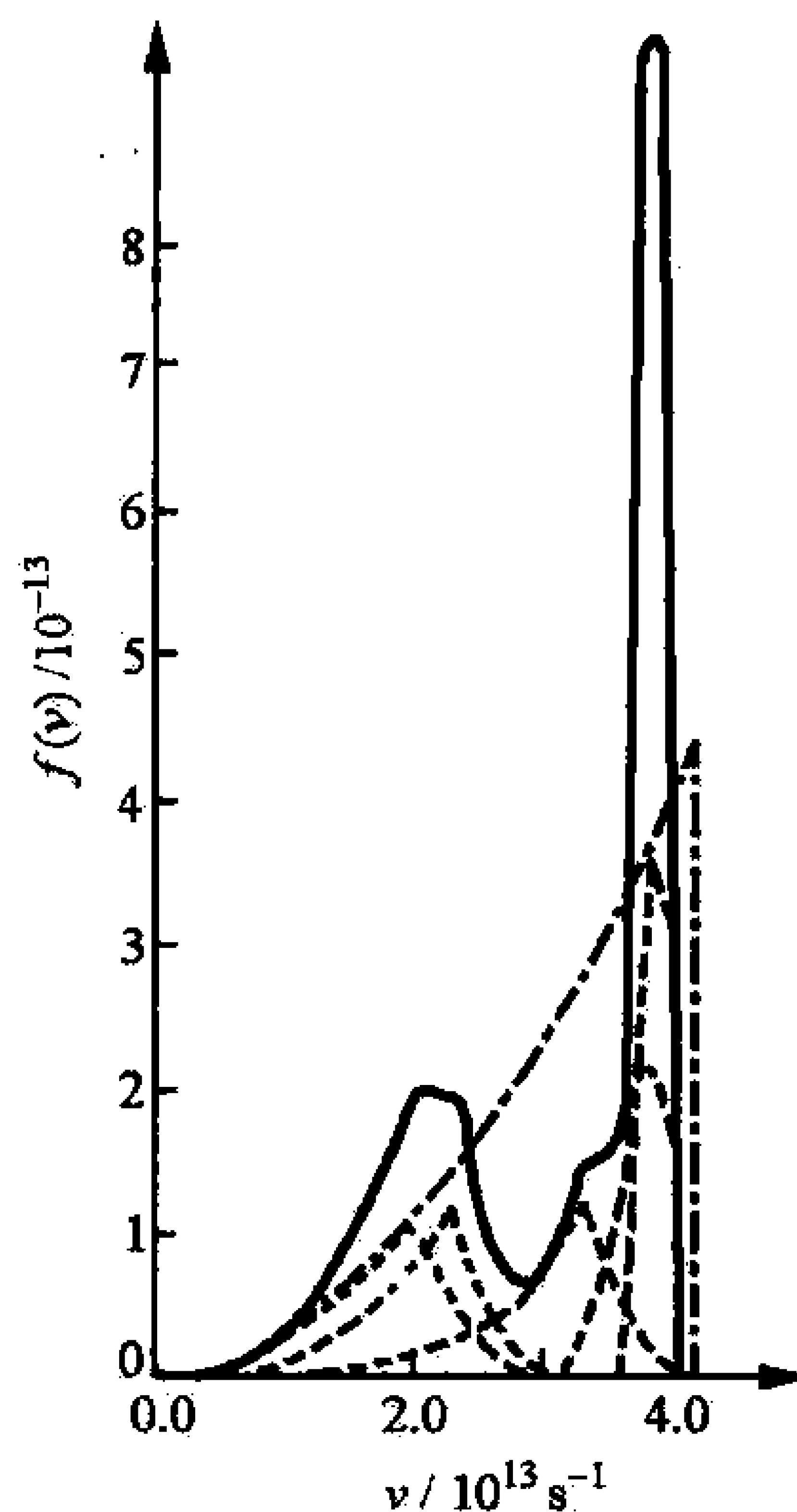


图　16

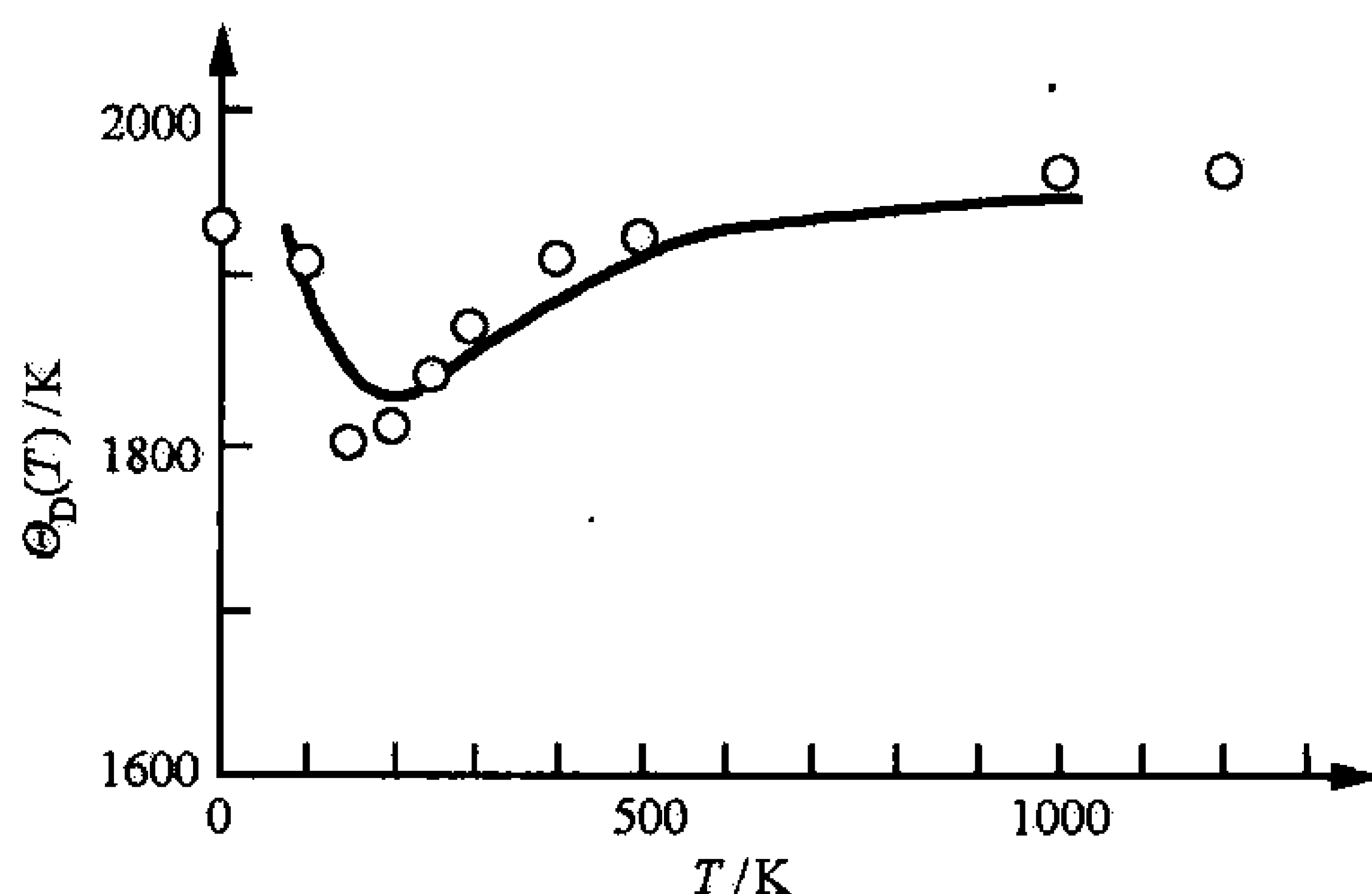


图　17

7　光学支的长波晶格振动

我们已经看到长声学晶格振动与弹性波是等同的；弹性波当然服从弹性理论的宏观方程．同样长波长的光学晶格振动也可以从宏观基础上考虑[①]．这种光学振动在伴随着运动有强电矩的离子晶体中是主要的．具有光学各向同性的双原子晶体的宏观理论特别简单；大多数通常讨论的简单离子晶体(结构：NaCl，CsCl，ZnS)都属于这个范畴．下面我们将仔细讨论这种情形．

现在回顾一下在线性链的例子中，在一宏观小的区域里，长声学振动时原子实际上是一致运动的，光学振动则相反，在同样的小区域中，一种类型的原子作为整

① K. Huang, *E. R. A. Report L/T* 239 (1950); *Proc. Roy. Soc.* A, **208**, 352 (1951).

体与另一种类型的原子相对运动. 因此为描述长光学振动,我们需要一个参数专门来说明正负离子间的相对位移. 对于弹性运动来说,单位体积的有效惯性质量就是密度;另一方面,对于光学型的运动来说,相应的质量是正负离子的折合质量 $\overline{M}=\{M_+M_-/(M_++M_-)\}$被一个晶格元胞来除. 已发现选用来描述光学类型运动的最方便的参数是正负离子的相对位移乘以这个单位体积有效质量的平方根;我们将把它记为 $\boldsymbol{w}$. 对于所讨论的双原子离子晶体,宏观理论充分体现在[①]下面一对方程中:

$$\ddot{\boldsymbol{w}}=b_{11}\boldsymbol{w}+b_{12}\boldsymbol{E}, \tag{7.1}$$

$$\boldsymbol{P}=b_{21}\boldsymbol{w}+b_{22}\boldsymbol{E}, \tag{7.2}$$

式中 $\boldsymbol{P}$ 和 $\boldsymbol{E}$ 是在麦克斯韦(Maxwell)理论中以通常方式定义的介电极化和电场. 当我们根据第 9 节中一个特殊的微观模型推导出这种形式的方程时,这些方程中各个项的确切解释就变得显而易见了;目前我们可以把它们当做纯粹唯象的方程.

作为宏观关系,上述方程是严格的,因此只要包含许多晶格元胞的区域实际是均匀的,它们就是可用的. 方程的线性是类似于弹性理论中胡克(Hooke)定律的假设,在这里严格等价于考虑晶格振动时的通常假设,由此势函数中高于二次的项被略去了. 根据各向同性的条件,系数 $b_{11}, b_{12}, b_{21}, b_{22}$ 是标量而不是张量.

在(7.1)和(7.2)式中的系数并不都是互相独立的;在附录V中证明了

$$b_{12}=b_{21}. \tag{7.3}$$

把这个普遍关系考虑进去,我们可以用实验上可测量的量来表示 b 系数. 从光的电磁理论知道折射率的平方等于介电常数;色散现象(一个单色波的折射随其频率变化)直接来源于随频率变化的介电常数. 对于所考虑的晶体,任一特定频率 $\omega(2\pi\nu)$ 下的介电常数可以通过考虑周期解

$$\left.\begin{aligned}\boldsymbol{E}&=\boldsymbol{E}_0\\ \boldsymbol{w}&=\boldsymbol{w}_0\\ \boldsymbol{P}&=\boldsymbol{P}_0\end{aligned}\right\}\times \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}$$

而直接从(7.1)和(7.2)式推导出来. 这样我们从这些方程得到

$$-\omega^2\boldsymbol{w}=b_{11}\boldsymbol{w}+b_{12}\boldsymbol{E},$$

$$\boldsymbol{P}=b_{21}\boldsymbol{w}+b_{22}\boldsymbol{E}.$$

从中消去 $\boldsymbol{w}$,即可看出 $\boldsymbol{P}$ 和 $\boldsymbol{E}$ 的关系为

$$\boldsymbol{P}=\left\{b_{22}+\frac{b_{12}b_{21}}{-b_{11}-\omega^2}\right\}\boldsymbol{E}.$$

将它与介电位移的定义

$$\boldsymbol{D}=\boldsymbol{E}+4\pi\boldsymbol{P}=\varepsilon\boldsymbol{E}$$

相比较,可得到介电常数

① K. Huang, *E. R. A. Report L/T* 239 (1950); *Proc. Roy. Soc.* A, **208**, 352 (1951).

$$\varepsilon = 1 + 4\pi b_{22} + \frac{4\pi b_{12} b_{21}}{-b_{11} - \omega^2}. \tag{7.4}$$

该色散公式可以最方便地写成下列形式：

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 - (\omega/\omega_0)^2}. \tag{7.5}$$

这个公式中的常数是直接可观测的量：

(i) ω_0，**红外色散(角)频率**，即折射系数和介电常数变成无限大处的频率．如以下在第 10 节中将看到的，实际上它就是测量到的晶体薄膜的吸收频率．

(ii) ε_0，**静态介电常数**，即在一静电场或一频率比 ω_0 低得多的交变场中测量到的介电常数值．

(iii) ε_∞，**高频介电常数**，即从比 ω_0 高得多的频率的电磁波的折射推导出来的介电常数值，由于高频率，(7.5)式的最后一项可以略去．

在后面的一节中我们将讨论色散的实验方面．这里我们只需要注意 ε_∞ 仅仅对于比晶体中电子运动的频率低的频率才是常数；下面我们将总是理解为这种情形．这就把上述色散公式的运用限制在红外区域．然而由于电子运动的频率一般是红外色散频率 ω_0 的几百倍，这个限制并不对 ε_∞ 常数值的确定造成实际困难．

利用普遍关系(7.3)，并将(7.4)与(7.5)式相比较，我们可以将 b 系数以可观测常数 ω_0，ε_0，ε_∞ 表示如下：

$$b_{11} = -\omega_0^2, \tag{7.6}$$

$$b_{12} = b_{21} = \left(\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \omega_0, \tag{7.7}$$

$$b_{22} = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi}. \tag{7.8}$$

若干常见晶体的 ω_0，ε_0，ε_∞ 的经验值列在表 17 中，为了便于同参考文献相比较，表中在给出 ω_0 的同时给出了通常所谓的频率 $\nu_0 = \omega_0/2\pi$ 和相应的真空波长 $\lambda_0 = c/\nu_0$．

表 17　静态和高频介电常数及色散频率①

物质	结构	$\omega_0/10^{13}\ s^{-1}$	$\nu_0/10^{12}\ s^{-1}$	$\lambda_0/\mu m$	ε_0	ε_∞
LiF	NaCl	5.78	9.20	32.6	9.27	1.92
NaF	NaCl	4.64	7.40	40.6	6.0	1.74
NaCl	NaCl	3.09	4.92	61.1	5.62	2.25
NaBr	NaCl	2.52	4.01	74.7	5.99	2.62
NaI	NaCl	2.20	3.50	85.5	6.60	2.91

① ε_0 和 ε_∞ 引自 K. Høјendahl, *K. Danske Vidensk. Selskab*, **16**, No. 2 (1938)；ω_0 引自 B. Szigeti, *Trans Faraday Soc*. **45**, 155 (1949)中收集的数据；括号中给出的值由剩余射线频率间接导出(见第 10 节).

（续表）

物质	结构	$\omega_0/10^{13}\ s^{-1}$	$\nu_0/10^{12}\ s^{-1}$	$\lambda_0/\mu m$	ε_0	ε_∞
KCl	NaCl	2.67	4.25	70.7	4.68	2.13
KBr	NaCl	2.13	3.39	88.3	4.78	2.33
KI	NaCl	1.85	2.94	102.0	4.94	2.69
RbCl	NaCl	2.22	3.54	84.8	5	2.19
RbBr	NaCl	1.65	2.64	114.0	5	2.33
RbI	NaCl	1.45	2.31	129.5	5	2.63
CsCl	CsCl	1.85	2.95	102	7.20	2.60
CsBr	CsCl	1.41	2.25	134	6.51	2.78
TlCl	CsCl	1.61	2.58	117	31.9	5.10
TlBr	CsCl	(1.16)	(1.85)	(162)	29.8	5.10
CuCl	ZnS	3.56	5.67	53	10	3.57
CuBr	ZnS	3.31	5.27	57	8	4.08
AgCl	NaCl	(1.94)	(3.09)	(97)	12.3	4.04
AgBr	NaCl	(1.44)	(2.29)	(131)	13.1	4.62
MgO	NaCl	10.9	17.3	17.3	9.8	2.95
CaO	NaCl	6.88	10.9	27.4	11.8	3.28
SrO	NaCl	4.01	6.35	47	13.3	3.31
ZnS	ZnS	5.71	9.1	33	8.3	5.07

长光学振动可直接由考虑(7.1)和(7.2)式并与静电学方程

$$\nabla \cdot \boldsymbol{D} = \nabla \cdot (\boldsymbol{E} + 4\pi \boldsymbol{P}) = 0 \tag{7.9}$$

相联系而得到，电场 $\boldsymbol{E}$ 是一个无旋矢量、关于方程(7.1)，(7.2)和(7.9)的相关意义的解释是明确的：(7.9)式可以解释为求解电荷密度 $-\nabla \cdot \boldsymbol{P}$ 引起的电场的泊松(Poisson)方程，电荷密度由介电极化造成，其值由(7.2)式给出.(7.1)式是运动方程，除了常数因子 $(\overline{M}/v_a)^{\frac{1}{2}}$ 以外，右方第一项是局部弹性恢复力，而第二项代表与其他各处电荷的库仑相互作用的效果. 静电学方法的采用相当于假定了晶格中电荷间的库仑相互作用. 当然实际上库仑相互作用是推迟了的；下节中将考虑这种推迟效应.

在(7.9)式中采用(7.2)式给出的 $\boldsymbol{P}$ 值，我们发现

$$\nabla \cdot \boldsymbol{E} = \frac{-4\pi b_{21}}{1 + 4\pi b_{22}} \nabla \cdot \boldsymbol{w}. \tag{7.10}$$

很容易按以下办法得到 $\boldsymbol{E}$ 的解：令 $\boldsymbol{w}$ 分解为无散和无旋两部分：

$$\boldsymbol{w} = \boldsymbol{w}_t + \boldsymbol{w}_l,$$

式中

$$\left.\begin{aligned} \nabla \cdot \boldsymbol{w}_t &= 0 \quad (\text{无散}), \\ \nabla \times \boldsymbol{w}_l &= \boldsymbol{0} \quad (\text{无旋}), \end{aligned}\right\} \tag{7.11}$$

因此(7.10)式可以写成

$$\nabla \cdot \boldsymbol{E} = \frac{-4\pi b_{21}}{1+4\pi b_{22}} \nabla \cdot \boldsymbol{w}_{l}. \tag{7.12}$$

$\boldsymbol{E}$ 的一个明显解是

$$\boldsymbol{E} = \frac{-4\pi b_{21}}{1+4\pi b_{22}} \boldsymbol{w}_{l}. \tag{7.13}$$

这个解事实上是唯一的,因为 $\boldsymbol{E}$ 必须是无旋的. 将此式代入运动方程(7.1),并把 $\boldsymbol{w}$ 写成 $\boldsymbol{w}_t$ 和 $\boldsymbol{w}_l$ 之和,我们发现

$$\ddot{\boldsymbol{w}}_t + \ddot{\boldsymbol{w}}_l = \left\{ b_{11} - \frac{4\pi b_{12} b_{21}}{1+4\pi b_{22}} \right\} \boldsymbol{w}_l + b_{11} \boldsymbol{w}_t.$$

因为一个矢量函数无散和无旋部分的分解是唯一的. 我们可以使方程两边的无散部分和无旋部分分别相等:

$$\ddot{\boldsymbol{w}}_t = b_{11} \boldsymbol{w}_t = -\omega_0^2 \boldsymbol{w}_t,$$

$$\ddot{\boldsymbol{w}}_l = \left\{ b_{11} - \frac{4\pi b_{12} b_{21}}{1+4\pi b_{22}} \right\} \boldsymbol{w}_l = -\left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}\right) \omega_0^2 \boldsymbol{w}_l,$$

式中借助于(7.6),(7.7)和(7.8)式将 b 系数以 $\omega_0, \varepsilon_0, \varepsilon_\infty$ 表示. 上式的普遍解可分别写成

$$\boldsymbol{w}_t = \boldsymbol{w}_t(\boldsymbol{x}) e^{i\omega_t t} + \text{复共轭}, \tag{7.14}$$

$$\boldsymbol{w}_l = \boldsymbol{w}_l(\boldsymbol{x}) e^{i\omega_l t} + \text{复共轭}, \tag{7.15}$$

其中

$$\omega_t = \omega_0, \tag{7.16}$$

$$\omega_l = \left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}\right)^{\frac{1}{2}} \omega_0, \tag{7.17}$$

而 $\boldsymbol{w}_t(\boldsymbol{x}), \boldsymbol{w}_l(\boldsymbol{x})$ 是满足

$$\nabla \cdot \boldsymbol{w}_t(\boldsymbol{x}) = 0, \tag{7.18}$$

$$\nabla \times \boldsymbol{w}_l(\boldsymbol{x}) = \boldsymbol{0} \tag{7.19}$$

条件的空间坐标的任意函数.

我们注意到横的和纵的平面波是分别满足(7.18)和(7.19)式的 $\boldsymbol{w}_t(\boldsymbol{x})$ 和 $\boldsymbol{w}_l(\boldsymbol{x})$ 的特殊情形;而且,满足(7.18)和(7.19)式的任意函数 $\boldsymbol{w}_t(\boldsymbol{x})$ 和 $\boldsymbol{w}_l(\boldsymbol{x})$ 可以是不同波数和不同传播方向的这种平面波的线性叠加. 因此在宏观理论中可以把独立的振动模看成不同波数和不同传播方向的平面横波与纵波: 所有横波以红外色散频率 ω_0 振动,所有纵波以(7.17)式所给出的较高频率 ω_l 振动. 横波和纵波频率不同的原因是明显的: 在横波中,电场 $\boldsymbol{E}$ 到处抵消为零(见(7.13)式),其振动频率仅决定于由(7.1)式右方第一项所代表的局部弹性恢复力;在纵波中,存在一个电场(由(7.13)式给出),它通过(7.1)式右方第二项贡献一个附加的恢复力. 在非离子晶体,如金刚石中,系数 b_{12} 为零,运动仅由弹性恢复力决定,所以在宏观理论中

所有振动具有相同频率. 由于宏观理论只对比晶格常数长的波长才严格适用,所以,上述解代表实际晶格振动的长波极限. 从海伦·史密斯和凯勒曼的结果中已经注意到非极性金刚石晶格和离子晶格 NaCl 的光学振动长波极限的差别. 利丹和赫茨菲尔德①以及弗勒利希和莫特②首先指出了离子晶体中纵波和横波频率的不同;利丹、萨克斯(R. G. Sachs)和特勒(E. Teller)③首次推导出了频率比$(\varepsilon_0/\varepsilon_\infty)^{\frac{1}{2}}$的严格值. 这里介绍的对光学型运动宏观理论的系统发展是依据黄昆的处理④.

利用表 17 中给出的 ω_0, ε_0, ε_∞ 值对 NaCl 的 ω_t 和 ω_l 的计算是对凯勒曼结果的精度的一个检验:

$$\omega_t = 3.09\times10^{13}/\text{s.}, \quad \omega_l = 4.87\times10^{13}/\text{s} \quad (\text{严格的}),$$

$$\omega_t = 2.86\times10^{13}/\text{s.}, \quad \omega_l = 6.02\times10^{13}/\text{s} \quad (\text{凯勒曼}).$$

凯勒曼处理的不精确性的最明显原因是完全忽略了离子的极化,离子被当成了点电荷. 例如(7.2)式右方第二项就完全是由于离子的极化效应;因为显然如果离子本身没有极化,那么离子间的相对位移就会完全固定介电极化 $\boldsymbol{P}$ 的值,从而使(7.2)式右方第二项不存在.

在大量有实际意义的问题中,需要考虑离子晶体中电荷的运动. 如果对离子的运动严格处理,那么这种问题就很难解决. 因此为半定量的目的,在宏观理论的基础上近似地考虑晶格运动是有用的. 精细考虑这种特殊问题已超出本书的范围;我们将限于推导某些一般公式,它们可以被用做处理特殊问题的基础. 下面首先考虑适于经典考虑的公式;量子力学情形在下一节介绍.

让我们以电荷密度函数 $\rho(\boldsymbol{x},t)$ 表示在任一时刻 t 存在的电荷. 当电荷存在时,前面关于无电荷情形的公式(7.9)就应代之以

$$\nabla\cdot\boldsymbol{D} = \nabla\cdot(\boldsymbol{E}+4\pi\boldsymbol{P}) = 4\pi\rho. \tag{7.20}$$

我们可以沿用先前推导自由晶格振动时所用的同样方法. 当把(7.2)式代入(7.20)式消去 $\boldsymbol{P}$,并把 $\boldsymbol{w}(\boldsymbol{x})$ 写成它的无散和无旋两部分之和,我们就得到

$$\nabla\cdot\boldsymbol{E} = \frac{4\pi}{1+4\pi b_{22}}\{-b_{21}\nabla\cdot\boldsymbol{w}_l + \rho(\boldsymbol{x},t)\}. \tag{7.21}$$

我们可以把它看成确定电场的泊松方程. 把它与无电荷情形的(7.12)式相比较,就可看出(7.21)式的解一定等于无电荷情形的解(7.13)式加上 $1/(1+4\pi b_{22})$ 与真空中由电荷密度 $\rho(\boldsymbol{x},t)$ 产生的库仑场的乘积. 因而如果我们引入 $\rho(\boldsymbol{x},t)$ 产生的真空场

$$\boldsymbol{E}_{\text{vac}}(\boldsymbol{x},t) = -\nabla\int\frac{\rho(\boldsymbol{x}',t)}{|\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}'|}\mathrm{d}\boldsymbol{x}', \tag{7.22}$$

---

① R. H. Lyddane, K. F. Herzfeld, *Phys. Rev.*, **54**, 846 (1938).

② H. Fröhlich, N. F. Mott, *Proc. Roy. Soc.* A, **171**, 496 (1939).

③ R. H. Lyddane, R. G. Sachs, E. Teller, *Phys.*, *Rev.*, **59**, 673 (1941).

④ K. Huang, *E. R. A. Report L/T* 239 (1950); *Proc. Roy. Soc.* A, **208**, 352 (1951).

(7.21)式的解就可以写成

$$\boldsymbol{E}=\frac{-4\pi b_{21}}{1+4\pi b_{22}}\boldsymbol{w}_l+\frac{\boldsymbol{E}_{vac}}{1+4\pi b_{22}}$$

$$=-\omega_l\left[4\pi\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty}-\frac{1}{\varepsilon_0}\right)\right]^{\frac{1}{2}}\boldsymbol{w}_l+\frac{1}{\varepsilon_\infty}\boldsymbol{E}_{vac}. \tag{7.23}$$

把这个场代入运动方程(7.1),并把无散和无旋部分分开,就会得到下面的方程(注意 $\boldsymbol{E}_{vac}$是无旋的):

$$\ddot{\boldsymbol{w}}_t=b_{11}\boldsymbol{w}_t=-\omega_0^2\boldsymbol{w}_t, \tag{7.24}$$

$$\ddot{\boldsymbol{w}}_l=\left\{b_{11}-\frac{4\pi b_{12}b_{21}}{1+4\pi b_{22}}\right\}\boldsymbol{w}_l+\frac{b_{12}\boldsymbol{E}_{vac}}{1+4\pi b_{22}}$$

$$=-\omega_t^2\boldsymbol{w}_l+\omega_l\left[\frac{1}{4\pi}\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty}-\frac{1}{\varepsilon_0}\right)\right]^{\frac{1}{2}}\boldsymbol{E}_{vac}. \tag{7.25}$$

(7.24)和(7.25)式是当存在自由电荷时晶格运动的经典方程,对于任何特殊问题,电荷运动的相应方程都可借助于(7.23)式的电场而写出.

我们注意到晶格的无散运动并不受自由电荷存在的影响.一方面(7.24)式与 $\boldsymbol{w}_l$ 和 $\rho(\boldsymbol{x},t)$都无关,另一方面由于电场(7.23)独立于 $\boldsymbol{w}_t$,无散的 $\boldsymbol{w}_t$ 并不参与电荷的运动方程.(7.23)和(7.25)式构成了关于晶格中电荷运动的经典处理的基本方程;(7.24)式则只给出了自由横向振动,它与纵向振动和电荷都不发生耦合.

作为一个简单的例子,比如说在近似认为粒子的速度为常数的前提下,我们可以很容易地根据(7.25)式估计荷电粒子损失于晶格的能量①.

8 红外色散及晶格振动的推迟效应②

上一节中采用的静电方法相当于以库仑力来描述离子间的电相互作用.由于实际的相互作用并非瞬时发生的,而是以光的有限速度传播,所以这种方法仅仅是近似的.在严格处理中,不应当对 $\boldsymbol{E}$ 加上无旋条件,并且除(7.9)式以外还要引入其余的麦克斯韦方程

$$\nabla\cdot\boldsymbol{H}=0, \tag{8.1}$$

$$\nabla\times\boldsymbol{E}=-\frac{1}{c}\dot{\boldsymbol{H}}, \tag{8.2}$$

$$\nabla\times\boldsymbol{H}=\frac{1}{c}(\dot{\boldsymbol{E}}+4\pi\dot{\boldsymbol{P}}). \tag{8.3}$$

通过这些电磁理论公式的运用,我们不只是计入了相互作用力的推迟.考虑晶

① 参见 H. Fröhlich, H. Pelzer, *E. R. A Report L/T* 184 (1948),其中采用了一个不如(7.25)式精确的公式;但请见同一报告 *L/T* 221.

② K. Huang, *Nature*, **167**, 779 (1951); *Proc. Roy. Soc.* A, **208**, 352 (1951).

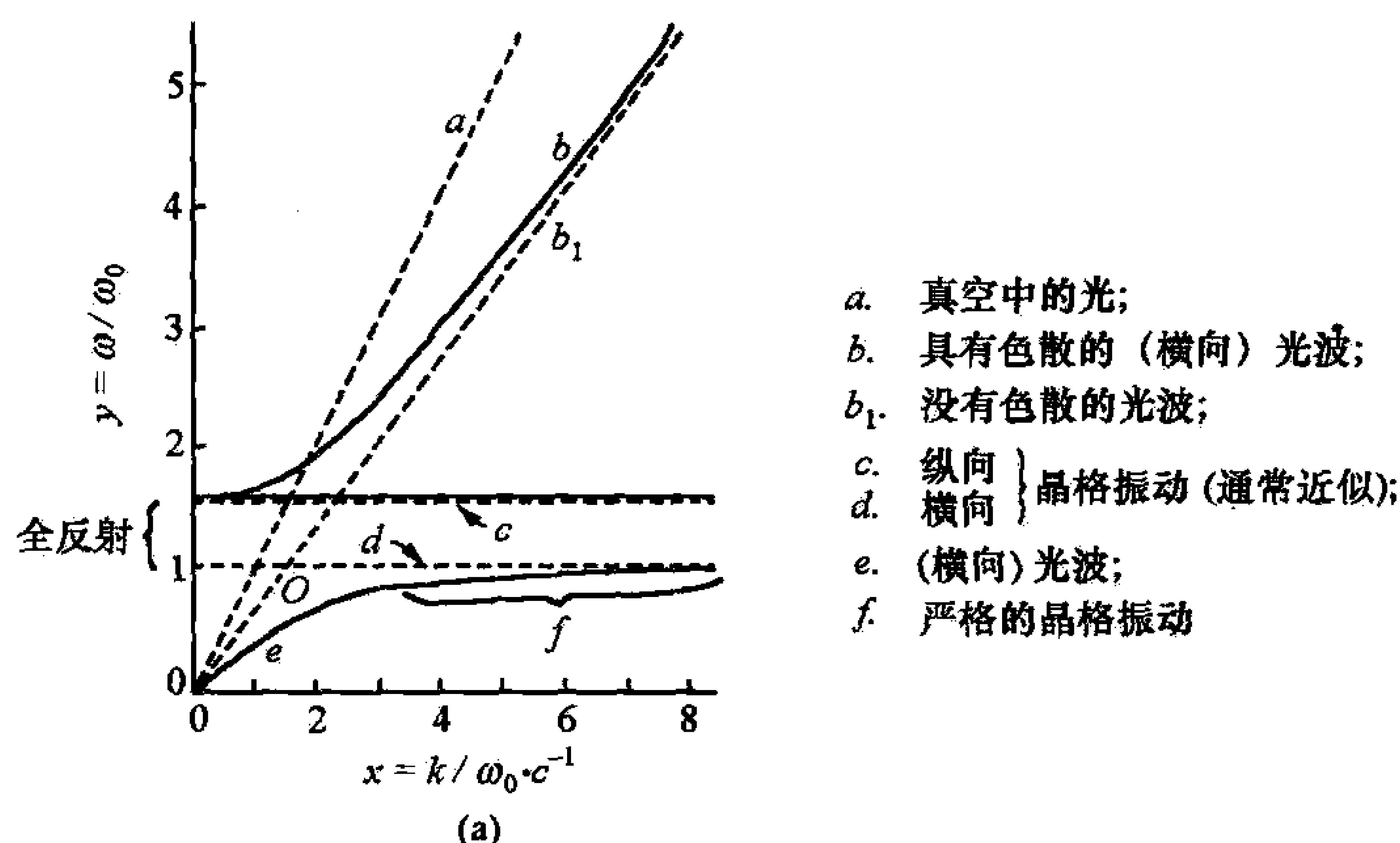
格运动因把离子固定在 $w\equiv 0$ 的位形而完全被压抑的情形．这时离子运动方程(7.1)就不需要了，而(7.2)式则简化为

$$\boldsymbol{P}=b_{22}\boldsymbol{E}=\frac{(\varepsilon_{\infty}-1)}{4\pi}\boldsymbol{E};\tag{8.4}$$

也可以写成

$$\boldsymbol{D}=\boldsymbol{E}+4\pi\boldsymbol{P}=\varepsilon_{\infty}\boldsymbol{E},\tag{8.5}$$

此式表明晶格的作用就像一种折射率为 ε_{∞} 的正常折射介质．因而在这种情形中，晶格方程与电磁方程联用就给出相速度为常数 $c/\sqrt{\varepsilon_{\infty}}$ 的横向光波．图 18(a)中这些光波和上节中所得的晶格振动的虚线表示在同一(ω,k)图中．这两组解都代表



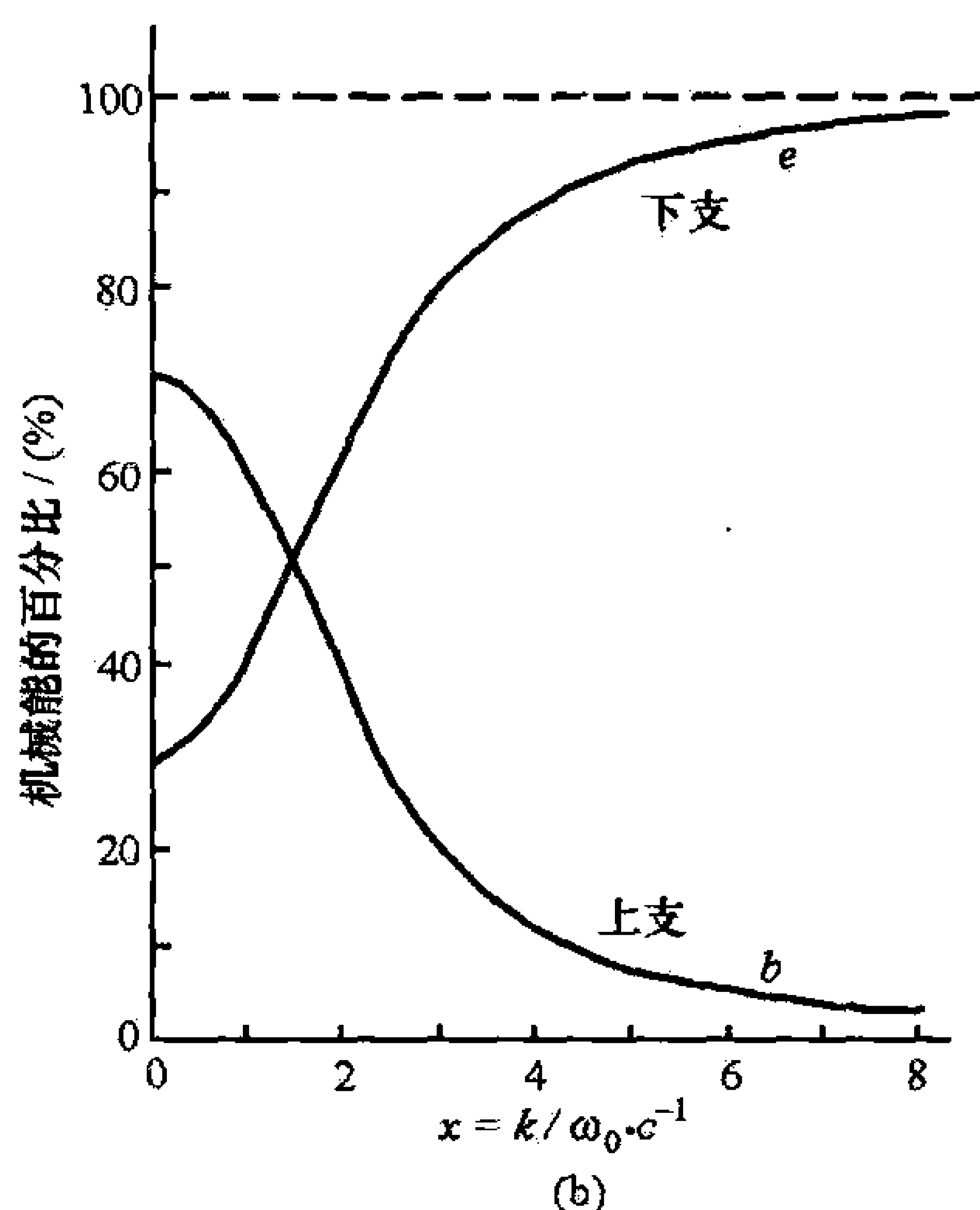


图　18

(a) 光波与晶格振动；(b) 横模中机械能的百分比

(7.1),(7.2)式(晶格方程)和(7.9),(8.1),(8.2),(8.3)式(电磁方程)的联立方程的某种近似解.在第一种情形中是把离子实际上当成无限重的,从而得到无晶格运动的辐射波(光波);在后一种情形中,是略去了推迟效应而得到上节中所讨论的晶格振动,其中不包含任何辐射态.这两组正好相反的解一起显示了6个方程所概括的整个范围.

在严格处理中,上述近似解是相互混杂的.如下面将看到的,横向晶格振动(无推迟)与辐射波(光波)相混,合在一起变成观测到的光波(红外色散).这当中,紧接在色散频率 ω_0 以下的波实际上主要是晶格的机械振动,其能量中只有很小一部分是辐射的.如果忽略这少量混入的辐射能,这些格波就归结为上节中所讨论的横向晶格振动.这些振动模式从而起着作为光学波和晶格振动的双重作用;对于这些振动,静电近似是适用的.我们将会发现,它们实质上是相速度比 $c/\sqrt{\epsilon_\infty}$ 小的横向振动.对上节所发现的相速度大于 $c/\sqrt{\epsilon_\infty}$ 或波长 $\geqslant 10^{-2}$ cm 的横向晶格振动,静电方法是不适用的.由于辐射能的混入如此之多,它们很难被看做晶格振动.

我们还将看到,在严格理论中会得到与上节相同的纵向振动.换言之,库仑力的推迟对晶格的纵向振动无影响.

现在我们进而考虑其数学推导.代入明显的试解

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{w} &= \boldsymbol{w}_0 \\ \boldsymbol{P} &= \boldsymbol{P}_0 \\ \boldsymbol{E} &= \boldsymbol{E}_0 \end{aligned}\right\} \times \exp\{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x} - \omega t)\}$$

以后,方程组(7.1),(7.2),(7.9),(8.1),(8.2),(8.3)变为

$$-\omega^2 \boldsymbol{w} = b_{11}\boldsymbol{w} + b_{12}\boldsymbol{E}, \tag{8.6}$$

$$\boldsymbol{P} = b_{21}\boldsymbol{w} + b_{22}\boldsymbol{E}, \tag{8.7}$$

$$\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{E} + 4\pi\boldsymbol{P}) = 0, \tag{8.8}$$

$$\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{H} = 0, \tag{8.9}$$

$$\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{E} = \frac{\omega}{c}\boldsymbol{H}, \tag{8.10}$$

$$\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{H} = -\frac{\omega}{c}(\boldsymbol{E} + 4\pi\boldsymbol{P}). \tag{8.11}$$

为了得到上面概述的物理结论,重要的是细心求出完全的解.

首先我们注意到,与静电处理相反,电场在任何情形中都不能完全消失.因为如果 $\boldsymbol{E}$ 消失,由(8.10)式磁场 $\boldsymbol{H}$ 即消失.又根据(8.11)式,$\boldsymbol{P}$ 也将消失.同样因(8.7)式中 $\boldsymbol{E}=\boldsymbol{P}=\boldsymbol{0}$,$\boldsymbol{w}$ 也消失,这样 $\boldsymbol{E}$ 的消失只能导致毫无意义的 $\boldsymbol{E}=\boldsymbol{H}=\boldsymbol{P}=\boldsymbol{w}=\boldsymbol{0}$ 的情形.

现在把(8.6)式写成

$$\boldsymbol{w}=\frac{b_{12}\boldsymbol{E}}{-b_{11}-\omega^2}. \tag{8.12}$$

利用这个关系，可将(8.7)式化为

$$\boldsymbol{P}=\left\{\frac{b_{12}b_{21}}{-b_{11}-\omega^2}+b_{22}\right\}\boldsymbol{E}. \tag{8.13}$$

借助(8.13)式，我们发现(8.3)式可写为

$$(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{E})\left\{1+4\pi b_{22}+\frac{4\pi b_{12}b_{21}}{-b_{11}-\omega^2}\right\}=0. \tag{8.14}$$

这个方程包含两种可能性，即或者是**情形 A**：

$$1+4\pi b_{22}+\frac{4\pi b_{12}b_{21}}{-b_{11}-\omega^2}=0, \tag{8.15}$$

它同时意味着(参见(8.13)式)

$$\boldsymbol{E}+4\pi\boldsymbol{P}=\boldsymbol{0}; \tag{8.16}$$

或者是**情形 B**：

$$\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{E}=0,$$

但由于 $\boldsymbol{E}$ 不为零，在这种情形中必然有

$$\boldsymbol{E}\perp\boldsymbol{k}. \tag{8.17}$$

基于上述两类不同的解，方程(8.9)，(8.10)，(8.11)的讨论需要分别进行.

首先考虑情形 A. 因为(8.16)式，方程(8.11)化为

$$\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{H}=\boldsymbol{0}. \tag{8.18}$$

这要求 $\boldsymbol{H}$ 或为零，或平行于 $\boldsymbol{k}$；另一方面，(8.9)式要求 $\boldsymbol{H}$ 或为零，或垂直于 $\boldsymbol{k}$. 因而

$$\boldsymbol{H}=\boldsymbol{0}. \tag{8.19}$$

现在只剩下(8.10)式要考虑，它在现在的情形中变为

$$\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{E}=\boldsymbol{0}. \tag{8.20}$$

由于 $\boldsymbol{E}$ 不为零，它必然平行于 $\boldsymbol{k}$.

除了平行于 $\boldsymbol{k}$ 这一点，$\boldsymbol{E}$ 是任意的. $\boldsymbol{E}$ 一旦选定，$\boldsymbol{w}$ 和 $\boldsymbol{P}$ 即由(8.12)和(8.13)式给出. 情形 A 下的解由此可总结如下：所有矢量都是纵向的，即

$$\boldsymbol{w}\parallel\boldsymbol{P}\parallel\boldsymbol{E}\parallel\boldsymbol{k};$$

且频率由(8.15)式的解给出：

$$\omega^2=-b_{11}+\frac{4\pi b_{12}b_{21}}{1+4\pi b_{22}}=\left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}\right)\omega_0^2 \quad (=\omega_l^2!),$$

我们注意该值是与 $\boldsymbol{k}$ 无关的. 可以看出此解与上节的静电方法所得的纵晶格振动(无旋解)是等同的. 因此推迟对纵向晶格振动无影响.

下面考虑情形 B. 由于在这种情形中 $\boldsymbol{E}$ 垂直于 $\boldsymbol{k}$，从(8.10)式可知 $\boldsymbol{k}$，$\boldsymbol{E}$，$\boldsymbol{H}$ 依次组成一个右手正交矢量系统，它们的标量幅度满足以下关系：

$$kE = \frac{\omega}{c}H. \tag{8.21}$$

这时(8.9)式也就自动满足了.唯一仍需考虑的方程是(8.11)式;它转化为标量方程

$$kH = \frac{\omega}{c}(E + 4\pi P). \tag{8.22}$$

用(8.21)和(8.23)式消去 H 和 P 以后,方程变为

$$\left(\frac{k^2c^2}{\omega^2}\right)E = \left(1 + 4\pi b_{22} + \frac{4\pi b_{12}b_{21}}{-b_{11} - \omega^2}\right)E.$$

由于 E 不为零,于是有

$$\frac{k^2c^2}{\omega^2} = 1 + 4\pi b_{22} + \frac{4\pi b_{12}b_{21}}{-b_{11} - \omega^2} = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{\omega_0^2 - \omega^2}. \tag{8.23}$$

除了垂直于 $\boldsymbol{k}$ 这一点,$\boldsymbol{E}$ 是任意的.因此,相应于 $\boldsymbol{E}$ 的两个可能的独立选择(如共同垂直于 $\boldsymbol{k}$ 的任意两个互相垂直的矢量),$\boldsymbol{k}$ 有两个独立的解;相应的 $\boldsymbol{w}$ 和 $\boldsymbol{P}$ 值则由(8.12)和(8.13)式确定.总结起来说,情形 **B** 的所有解都是横向的,即

$$\boldsymbol{k},\ (\boldsymbol{w} \parallel \boldsymbol{P} \parallel \boldsymbol{E}),\ \boldsymbol{H}$$

是互相垂直的.在这种情形中由(8.23)式的解给出的频率是 k 的函数.对于一给定的波数 k,(8.23)式给出两个解,如上面所指明的,每一个都是双重简并的(即有两个独立的模式).

图 18(a)中所有解都以实线表示为(ω,k)的关系.

忆及折射率等于真空光速 c 与一光波的相速度之比,我们发现(8.23)式与上节中已提到过的光学波色散公式是一样的.由于我们所得的解是完全的,可见所有横模都是光学波.

一般来说,当两个振动系统互相耦合时,耦合系统的振动模式是两系统原来振动的混合.如果这两个系统的频率相近,它们之间就会有强的相互扰动,两者都以相近的程度参与耦合模式.如果原先的两系统频率相等,其相互作用被描述为共振.另一方面,如果原先的频率很不相同,相互的扰动较弱,其耦合模主要类似于其中一个系统原先的振动,另一个混入的成分很小,或者反之.图 18(a) 中横波解(实线)代表耦合模,它是具有同一波数 k 的近似横波解(虚线)的混合.标为 O 的相互作用点相应于两组近似解的共振.共振效应向右方减弱,实线的上支和下支在右方趋近虚线.其物理解释是清楚的:在共振点的右方,上支的频率变得如此之高,使离子因巨大的惯性而无法明显地参与振动;因此与固定离子相应的近似解是一个好的近似.这里下支实际上代表相速度小于 $c/\sqrt{\varepsilon_\infty}$ 的晶格振动;与之相比较,相互作用力的传播速度大到使推迟效应不显著.因此这些模式非常近似于由非推迟力所计算的晶格振动.

利用下面即将得出的能量密度表达式，我们可以计算横模中辐射能与机械晶格振动能的相对比例. 图 18(b)给出横模的两支中机械晶格振动能的比例. 我们特别注意到，在共振点的右方，光学波的下支实际上趋于纯机械晶格振动，而另一方面上支则趋于纯辐射能，两者都与上面的解释相符. 在接近共振点或共振点以左的区域($k \leqslant (\omega_0\sqrt{\varepsilon_\infty}/c) \sim 10^3\ \mathrm{cm}^{-1}$)，没有一种类似于静电方法所给出的纯机械横向晶格振动；因为在这个区域(波长$\gtrsim 10^{-2}$ cm)所有模式都是辐射能与机械能成分相近的混合.

紧接在色散频率 ω_0 以下的横模的实质上的机械性质对它们作为光学波的行为产生了重要的后果. 仅当势能中忽略了三次和更高次项(晶格方程(7.1)的线性)的近似情形下机械振动才是能量守恒的. 在现实情形中，每种机械模都通过高次项与其他模相耦合，因此机械振动会有少量的能量泄漏. 对于接近 ω_0 的光学波，机械能密度与辐射能通量相比是如此之大，以致机械振动的微小能量损失吸收了辐射能通量的异常巨大的部分，从而导致波的强烈衰减. 第 10 节中将讨论这一现象的实验方面.

现在我们来推导能量密度. 我们将处理存在自由电荷的更普遍情形；其结果即可用于写出关于晶格中运动电荷的哈密顿量. 令 $e_i(i=1,2,\cdots,n)$代表电荷，$\boldsymbol{x}_i$ 代表它们的位置矢量. 当电荷存在时，电磁方程(7.9)，(8.1)，(8.2)和(8.3)变为

$$\nabla\cdot(\boldsymbol{E}+4\pi\boldsymbol{P})=4\pi\sum_i e_i\delta(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}_i), \tag{8.24}$$

$$\nabla\cdot\boldsymbol{H}=0, \tag{8.25}$$

$$\nabla\times\boldsymbol{E}=-\frac{1}{c}\dot{\boldsymbol{H}}, \tag{8.26}$$

$$\nabla\times\boldsymbol{H}=\frac{1}{c}\Big(\dot{\boldsymbol{E}}+4\pi\dot{\boldsymbol{P}}+4\pi\sum_i e_i\dot{\boldsymbol{x}}_i\delta(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}_i)\Big), \tag{8.27}$$

其中 $\delta(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}_i)$是三维狄拉克 δ 函数. (8.24)式相当于上节中所用的(7.20)式；δ 函数给出集中在一点的单位电荷产生的电荷密度. 同样，(8.27)式中的 $e_i\dot{\boldsymbol{x}}_i\delta(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}_i)$ 也相当于较常用的形式 $\rho\boldsymbol{V}$.

利用(8.26)和(8.27)式，可以写出

$$\begin{aligned}\frac{c}{4\pi}\nabla\cdot(\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{H})&=\frac{c}{4\pi}(\boldsymbol{H}\cdot\nabla\times\boldsymbol{E}-\boldsymbol{E}\cdot\nabla\times\boldsymbol{H})\\&=-\Big\{\frac{1}{4\pi}(\boldsymbol{H}\cdot\dot{\boldsymbol{H}}+\boldsymbol{E}\cdot\dot{\boldsymbol{E}})+\boldsymbol{E}\cdot\dot{\boldsymbol{P}}\\&\quad+\sum_i e_i\dot{\boldsymbol{x}}_i\cdot\boldsymbol{E}\delta(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}_i)\Big\}.\end{aligned} \tag{8.28}$$

将等式双方在任意体积内积分，即得到

$$\int_S\Big\{\frac{c}{4\pi}(\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{H})\Big\}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{S}$$

$$= -\int_V \left\{ \frac{1}{4\pi}(\boldsymbol{H} \cdot \dot{\boldsymbol{H}} + \boldsymbol{E} \cdot \dot{\boldsymbol{E}}) + \boldsymbol{E} \cdot \dot{\boldsymbol{P}} \right.$$

$$\left. + \sum_i e_i \dot{\boldsymbol{x}}_i \cdot \boldsymbol{E} \delta(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{x}_i) \right\} \mathrm{d}\tau, \tag{8.29}$$

这里左方的体积分已根据格林(Green)定理转化为对包围该体积的表面的面积分. 我们认出$(c/4\pi)(\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{H})$是电磁能通量的坡印亭(Poynting)矢量;因此(8.29)式右方代表电磁能流出该体积的速率.(从晶格方程 (7.1),(7.2)明显看出在宏观理论中不同的体积元仅通过它们的电相互作用而耦合;因而(8.29)式的左方也代表总能量从该体积流出的速率.)

(8.29)式右方的最后一项可写成

$$-\sum_i e_i \dot{\boldsymbol{x}}_i \cdot \boldsymbol{E}(\boldsymbol{x}_i), \tag{8.30}$$

这里求和包括了所考虑的体积中所有的电荷. 利用电荷的运动方程

$$m_i \ddot{\boldsymbol{x}}_i = e_i \boldsymbol{E}(\boldsymbol{x}_i), \tag{8.31}$$

我们发现

$$-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left\{\frac{1}{2} m_i \dot{\boldsymbol{x}}_i^2\right\} = -m_i \dot{\boldsymbol{x}}_i \cdot \ddot{\boldsymbol{x}}_i = -e_i \dot{\boldsymbol{x}}_i \cdot \boldsymbol{E}(\boldsymbol{x}_i). \tag{8.32}$$

因而(8.29)式的最后一项等于体积内电荷动能的衰减速率,所以根据能量守恒的要求和(8.29)式,

$$\frac{1}{4\pi}(\boldsymbol{H} \cdot \dot{\boldsymbol{H}} + \boldsymbol{E} \cdot \dot{\boldsymbol{E}}) + \boldsymbol{E} \cdot \dot{\boldsymbol{P}} \tag{8.33}$$

必定等于能量密度的变化率(除了系统中所有的电磁能和势能以外,也包括晶格粒子的动能). 若以 U 表示能量密度,则 $\mathrm{d}U/\mathrm{d}t$ 必等于上式. 下面的表达式:

$$U = \frac{1}{2}\dot{\boldsymbol{w}}^2 - \frac{1}{2}b_{11}\boldsymbol{w}^2 - b_{12}\boldsymbol{w}\cdot\boldsymbol{E} - \frac{1}{2}b_{22}\boldsymbol{E}^2 + \boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{P} + \frac{1}{8\pi}(\boldsymbol{E}^2 + \boldsymbol{H}^2) \tag{8.34}$$

满足这个条件. 将(8.34)式对时间微分,我们发现

$$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}t} = \dot{\boldsymbol{w}}\cdot\ddot{\boldsymbol{w}} - b_{11}\boldsymbol{w}\cdot\dot{\boldsymbol{w}} - b_{12}\dot{\boldsymbol{w}}\cdot\boldsymbol{E} - b_{12}\boldsymbol{w}\cdot\boldsymbol{E}$$

$$-b_{22}\boldsymbol{E}\cdot\dot{\boldsymbol{E}} + \dot{\boldsymbol{E}}\cdot\boldsymbol{P} + \boldsymbol{E}\cdot\dot{\boldsymbol{P}} + \frac{1}{4\pi}(\boldsymbol{E}\cdot\dot{\boldsymbol{E}} + \boldsymbol{H}\cdot\dot{\boldsymbol{H}}), \tag{8.35}$$

其最后三项等于(8.33)式. 其余诸项可写成

$$\dot{\boldsymbol{w}}(\ddot{\boldsymbol{w}} - b_{11}\boldsymbol{w} - b_{12}\boldsymbol{E}) + \dot{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{P} - b_{12}\boldsymbol{w} - b_{22}\boldsymbol{E}).$$

由(7.1),(7.2)和(7.3)式可知此式为零. 因此除了一任意常数(相当于势能测量中零点的任意选择),(8.34)式给出了所需要的能量密度表达式. 如用(7.2)式消去 $\boldsymbol{P}$ 并以 $w_0, \varepsilon_0, \varepsilon_\infty$ 表示 b 系数,就会得到能量密度的非常简单的形式

$$U = \frac{1}{2}(\dot{\boldsymbol{w}}^2 + \omega_0^2\boldsymbol{w}^2) + \frac{1}{8\pi}(\varepsilon_\infty\boldsymbol{E}^2 + \boldsymbol{H}^2). \tag{8.36}$$

对于一个横波，第二项代表辐射能，第一项代表机械晶格振动能. 图 18(b)的曲线是由将横波解代入分别的表达式而计算的[①].

系统的哈密顿量是由将 U 对空间积分再加上电荷动能而得到的，即

$$H=\sum_i \frac{1}{2}m_i\dot{\boldsymbol{x}}_i^2+\int\left\{\frac{1}{2}(\dot{\boldsymbol{w}}^2+\omega_0^2\boldsymbol{w})+\frac{1}{8\pi}(\varepsilon_\infty \boldsymbol{E}^2+\boldsymbol{H}^2)\right\}\mathrm{d}\tau. \tag{8.37}$$

哈密顿量中也包括电磁辐射能. 在辐射效应也可以忽略时，可以采用静电近似. 这时可使 $\boldsymbol{H}$ 等于零，并借助于(7.23)式消去 $\boldsymbol{E}$. 如进一步将 $\boldsymbol{w}$ 写成 $\boldsymbol{w}=\boldsymbol{w}_\mathrm{t}+\boldsymbol{w}_\mathrm{l}$，则哈密顿量可以写成

$$\begin{aligned}H=&\sum_i \frac{1}{2}m_i\dot{\boldsymbol{x}}_i^2+\int\left\{\frac{1}{2}(\dot{\boldsymbol{w}}_\mathrm{t}^2+\omega_0^2\boldsymbol{w}_\mathrm{t}^2)\right.\\&+\frac{1}{2}(\dot{\boldsymbol{w}}_\mathrm{l}^2+\omega_0^2\boldsymbol{w}_\mathrm{l}^2)+\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty}-\frac{1}{\varepsilon_0}\right)\varepsilon_\infty\omega_\mathrm{l}^2\boldsymbol{w}_\mathrm{l}^2\\&\left.-\omega_l\left[\frac{1}{4\pi}\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty}-\frac{1}{\varepsilon_0}\right)\right]^{\frac{1}{2}}\boldsymbol{w}_\mathrm{l}\cdot\boldsymbol{E}_\mathrm{vac}+\frac{1}{8\pi\varepsilon_\infty}\boldsymbol{E}_\mathrm{vac}^2\right\}\mathrm{d}\tau,\end{aligned} \tag{8.38}$$

其中利用了关于一个无散矢量(如 $\boldsymbol{w}_\mathrm{t}$ 或 $\dot{\boldsymbol{w}}_\mathrm{t}$)和一个无旋矢量(如 $\boldsymbol{w}_\mathrm{l}$，$\dot{\boldsymbol{w}}_\mathrm{l}$ 或 $\boldsymbol{E}_\mathrm{vac}$)的标量积的积分恒等于零的事实.

(8.38)式最后一项可变化如下：我们记得，$\boldsymbol{E}_\mathrm{vac}$是假设电荷位于真空中时引起的电场；在静电学中熟知，除了单个电荷的静电自能以外

$$\int\frac{\boldsymbol{E}_\mathrm{vac}^2}{8\pi}\mathrm{d}\tau$$

等于电荷间的库仑相互作用：

$$\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e_ie_j}{|\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j|}.$$

因此，如果我们从哈密顿量中略去电荷的静电自能，(8.38)式的最后一项可用库仑相互作用除以 ε_∞ 来取代. 进而由于 $\omega_0^2=\varepsilon_\infty\omega_\mathrm{l}^2/\varepsilon_0$(见(7.17)式)，(8.38)式中关于 $\boldsymbol{w}_\mathrm{l}^2$ 的两项可以合并，简单地给出$\frac{1}{2}\omega_\mathrm{l}^2\boldsymbol{w}_\mathrm{l}^2$. 所以(静电近似的)哈密顿量可以写成

$$\begin{aligned}H=&\sum_i \frac{1}{2}m_i\dot{\boldsymbol{x}}_i^2+\frac{1}{2\varepsilon_\infty}\sum_{i\neq j}\frac{e_ie_j}{|\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j|}\\&+\int\left\{\frac{1}{2}(\dot{\boldsymbol{w}}_\mathrm{t}^2+\omega_0^2\boldsymbol{w}_\mathrm{t}^2)+\frac{1}{2}(\dot{\boldsymbol{w}}_\mathrm{l}^2+\omega_\mathrm{l}^2\boldsymbol{w}_\mathrm{l}^2)\right\}\mathrm{d}\tau\\&-\omega_l\left[\frac{1}{4\pi}\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty}-\frac{1}{\varepsilon_0}\right)\right]^{\frac{1}{2}}\int\boldsymbol{w}_\mathrm{l}\cdot\boldsymbol{E}_\mathrm{vac}\mathrm{d}\tau.\end{aligned} \tag{8.39}$$

我们在前面已经看到，当晶格粒子被固定在 $\boldsymbol{w}\equiv\mathbf{0}$ 时，晶格的行为就像介电常

① 具体计算参看 K. Huang, *Proc. Roy. Soc.* A, **208**, 351 (1951).

数为 ε_∞ 的正常介电物质；(8.39)式中头两项代表这种介质中电荷的哈密顿量，第三项代表没有自由电荷的晶格的哈密顿量，第四项给出电荷系统与晶格运动的相互作用.我们再一次注意到只有无旋晶格运动是与存在的电荷相耦合的；但这只在静电近似中成立.

为了作量子力学处理，需要把晶格运动以简正坐标来描述.由于横向振动不与电荷相互作用，因而在这里没有兴趣，我们在下面的考虑中将略去 $\boldsymbol{w}_t$.让我们通过赋予相应的周期性边界条件来考虑包含 $L\times L\times L=N$ 个晶格元胞的一个有限体积 V.简正坐标可引入如下(普遍方法见第 38 节).把 $\boldsymbol{w}_l$ 表示成傅里叶(Fourier)级数

$$\boldsymbol{w}_l=\frac{1}{\sqrt{V}}\sum_{\boldsymbol{y}}(\boldsymbol{y}/|\boldsymbol{y}|)Q(\boldsymbol{y})e^{2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}},\tag{8.40}$$

因有周期性条件，$\boldsymbol{y}$ 限制在以下的值：

$$\boldsymbol{y}=\frac{1}{L}(h_1\boldsymbol{b}^1+h_2\boldsymbol{b}^2+h_3\boldsymbol{b}^3),\tag{8.41}$$

h_1,h_2,h_3 是下列范围内的整数：

$$0\leqslant|h_i|<L/2\quad(i=1,2,3).\tag{8.42}$$

(8.40)式中的极化矢量 $\boldsymbol{y}/|\boldsymbol{y}|$ 直接来自 $\boldsymbol{w}_l$ 的无旋特征.为使 $\boldsymbol{w}_l$ 为实数，必须使

$$Q(\boldsymbol{y})=-Q^*(-\boldsymbol{y})^{①}.\tag{8.43}$$

将(8.40)代入(8.39)的哈密顿量中，并在体积 V 内作体积分，我们得到(略去 $\boldsymbol{w}_t$)：

$$H=\sum_i\frac{1}{2}m_i\dot{\boldsymbol{x}}_i^2+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e_ie_j}{|\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j|}+\frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{y}}\{\dot{Q}(\boldsymbol{y})\dot{Q}^*(\boldsymbol{y})+\omega_l^2Q(\boldsymbol{y})Q^*(\boldsymbol{y})\}$$
$$-\frac{\omega_l}{\sqrt{V}}\left[\frac{1}{4\pi}\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty}-\frac{1}{\varepsilon_0}\right)\right]^{\frac{1}{2}}\sum_{\boldsymbol{y}}Q(\boldsymbol{y})\int\left\{\left(\frac{\boldsymbol{y}}{|\boldsymbol{y}|}\right)\cdot\boldsymbol{E}_{vac}e^{2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}}\right\}d\tau.\tag{8.44}$$

通过写出

$$Q(\boldsymbol{y})=\frac{1}{\sqrt{2}}\{q_1(\boldsymbol{y})+iq_2(\boldsymbol{y})\}=-Q^*(-\boldsymbol{y}),\tag{8.45}$$

引入实简正坐标 $q_1(\boldsymbol{y}),q_2(\boldsymbol{y})$[在 $\boldsymbol{y}=\boldsymbol{0}$ 的情形，$Q(0)$本身就是简正坐标；以下为简单起见，我们将不明显表示出关于 $Q(0)$的项]，(8.45)式中的 $\boldsymbol{y}$ 值现在可以限制于通过 $\boldsymbol{y}$ 空间原点一任意平面的一侧，从而使 $\boldsymbol{y},-\boldsymbol{y}$ 对中只有一个被引入.用简正坐标表示，哈密顿量变为

$$H=\sum_i\frac{1}{2}m_i\dot{\boldsymbol{x}}_i^2+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e_ie_j}{|\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j|}+\frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{y}}\sum_{\lambda=1,2}\{\dot{q}_\lambda^2(\boldsymbol{y})+\omega_l^2q_\lambda^2(\boldsymbol{y})\}$$
$$+\frac{\omega_l}{\sqrt{V}}\left[\frac{1}{2\pi}\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty}-\frac{1}{\varepsilon_0}\right)\right]^{\frac{1}{2}}\left\{\sum_{\boldsymbol{y}}q_1(\boldsymbol{y})\int\left[\left(\frac{\boldsymbol{y}}{|\boldsymbol{y}|}\right)\cdot\boldsymbol{E}_{vac}\cos2\pi\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}\right]d\tau\right.$$

① 上角标 * 表示 Q 的共轭.——译者注

$$+\sum_{y} q_2(y)\int\left[\left(\frac{y}{|y|}\right)\cdot \boldsymbol{E}_{\mathrm{vac}}\sin 2\pi \boldsymbol{y}\cdot \boldsymbol{x}\right]\mathrm{d}\tau\Big\}. \tag{8.46}$$

这是可直接用于量子力学考虑的哈密顿量形式.

9 长波光学振动和红外色散的原子理论

在唯象的基础上以(7.1)和(7.2)式讨论了长光学振动和红外色散以后,我们现在可以简单地由普遍的原子理论推导这些方程,从而建立关于这些现象的原子理论.

为此,我们必须考虑迄今在第 1 节和第 3 节中忽略的一点,即离子因电场引起的极化. 如前面在第 3 节中所解释的,当离子占据对称位置,例如在许多处于平衡态(或只受到应变)的简单晶格中,这个效应是可以忽略的. 但当存在一宏观电场或离子从对称位置移开时,就不能这样看了,因为如下面将看到的,当偏离对称位置时,即使没有宏观场,离子也会受到场的作用. 这正是唯象方程所预期的情况. 离子的极化可描述如下：当一离子处于电场 $\boldsymbol{E}$ 中时,其电子云发生形变,从而具有电偶极矩 $\boldsymbol{\mu}$. 如果电场不过高,它感生的偶极矩正比于场

$$\boldsymbol{\mu} = \alpha \boldsymbol{E}, \tag{9.1}$$

式中 α 是离子的原子极化率. 只要电场在离子中电子运动的一个周期内变化不大, α 就是常数.

为了推导唯象方程,我们必须对给定的 $\boldsymbol{w}$ 和 $\boldsymbol{E}$ 求得作用到离子上的力和单位体积的偶极矩. 该偶极矩部分由于离子电荷的位移,部分由于离子感生的电矩. 当一离子电荷 Ze 发生位移 $\boldsymbol{u}$ 时,其净效应就好像是一个 $-Ze$ 的电荷被放到了离子未位移的位置去抵消原有的电荷,而在位移的位置则产生了一个偶极矩 $Ze\boldsymbol{u}$. 另一方面,在一离子上感生的电矩依赖于作用在离子上的电场. 实际上,这个电场决不会像公式(9.1)所暗示的那样是完全均匀的;在以下的考虑中,我们将总是取离子中心处的电场值. 这个作用于离子的场将被命名为**有效场**.

弄明白这个有效场与宏观电场不同是很重要的. 宏观场不简单地就是总场,总场包括所考虑的离子的场;它是在一个晶格元胞占据的空间内总场的**平均**. 另一方面,作用于一个离子的有效场是除开离子本身的贡献以外的总场,且如前面所说,是在离子中心处取其值. 我们头一个任务就是计算有效场的值.

作用于一个离子的有效场和同一近邻区的宏观场的差别显然仅由于离子周围物质对这两种场的贡献. 其原因首先在于远处的电荷源自然与是否排除离子自身的场无关. 其次,只要这些电荷源位于远大于晶格常数 a 的距离以外,它们产生的场在离子的晶格元胞范围的近邻处基本上不变;因而无需区分平均值和在一特殊点的值. 让我们围绕所讨论的离子以一个比 a 大得多的半径 R 画一球形,并进而在这个球内计算由此范围内物质所造成的有效场与宏观场的区别.

为方便起见，我们取一个居中的 R 值，它比 a 大得多，同时在以 R 为半径的球的范围内宏观量 $w,\boldsymbol{E},\boldsymbol{P}$ 无明显变化. 由于晶格常数 a 在宏观处理中被认为是无穷小量，所以是可能这样来选取 R 值的. 从宏观看来，球中的物质形成均匀极化的球. 在静电学中熟知均匀极化 $\boldsymbol{P}$ 相当于一个表面电荷分布，其各处密度等于沿表面朝外法线方向的 $\boldsymbol{P}$ 分量. 球心处的宏观电场可以从表面电荷很容易地计算出来. 根据对称性，显然所得的电场一定平行于 $\boldsymbol{P}$；因此在考虑不同表面元的贡献时，只需要考虑这个方向的分量. 如果我们引入沿 $\boldsymbol{P}$ 方向的极轴及其极角 θ 与 ϕ，则表面元 $R^2\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi$ 的贡献显然为

$$\left(\frac{\boldsymbol{P}\cos\theta R^2\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi}{R^2}\right)(-\cos\theta)=-\boldsymbol{P}\cos^2\theta\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi. \tag{9.2}$$

沿整个球形表面积分马上给出球内所含物质造成的宏观场为

$$-\frac{4\pi}{3}\boldsymbol{P}. \tag{9.3}$$

下面我们必须从微观上考虑球内所有其他离子对中心离子形成的有效场. 当然，这里所涉及的只是由离子位移及其感生电矩所产生的场（由未位移和非极化离子形成的初始场由于所考虑的高对称结构而为零）；因此我们可以想象每个离子位都是由一个等于位移偶极矩 $Ze\boldsymbol{u}$ 和感生偶极矩之和的偶极矩所占据. 基于球内各处均匀一致的假设，无论在正离子还是负离子位的偶极矩，它们自身都是等同的. 与仅取决于宏观极化的宏观场不同，有效场将依赖于偶极矩的微观几何排列. 这里我们考虑的只是每个离子都处于四面体对称环境中的晶格，其意义我们马上就加以解释. 我们将发现，对这种晶格来说，球内偶极矩产生的有效场恒为零.

离子的四面体对称意味着有一组笛卡儿直角坐标 XYZ 通过离子，且假如有一个坐标为 (a,b,c) 的离子位，则必定有一个等同的离子位（即由同类离子占据的位）在点 $(-a,-b,c)$，$(a,-b,-c)$，$(-a,b,-c)$ 上，另外还有 8 个点的坐标由上述坐标中 a,b,c 循环置换而得到.（这些点是通过围绕原点的四面体群操作而从 (a,b,c) 产生的，这些操作是绕 X,Y,Z 轴旋转 π 以及沿立方对角线 $\pm X=\pm Y=\pm Z$ 向两个方向分别旋转 $2\pi/3$. 一种结构的四面体对称表示当对该结构严格进行四面体操作时，其几何排列完全不变. 上面所列一组 12 个点的同时存在显然直接根据这样的定义.）位于 $\boldsymbol{x}_1(a,b,c)$ 处的一个偶极子 $\boldsymbol{p}$ 在原点处产生的场等于

$$-\frac{\boldsymbol{p}}{|\boldsymbol{x}_1|^3}+\frac{3\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{x}_1}{|\boldsymbol{x}_1|^5}\boldsymbol{x}_1.$$

令 $\boldsymbol{x}_i,i=2,3,\cdots,12$ 代表由等同偶极子占据的其他 11 点；一组 12 个等同偶极子对有效场的贡献可写成

$$-\sum_{i=1}^{12}\frac{\boldsymbol{p}}{|\boldsymbol{x}_i|^3}+3\sum_{i=1}^{12}\frac{\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{x}_i}{|\boldsymbol{x}_i|^5}\boldsymbol{x}_i.$$

注意所有 12 个点到原点都有同样的距离$(a^2+b^2+c^2)^{1/2}$，这样把这些点的具体坐标代入，就会得到

$$
\begin{aligned}
&-12\frac{\boldsymbol{p}}{(a^2+b^2+c^2)^{\frac{1}{2}}}+\frac{3}{(a^2+b^2+c^2)^{\frac{5}{2}}}\\
&\times\begin{bmatrix}
a(ap_1+bp_2+cp_3)-a(-ap_1-bp_2+cp_3)\\
\quad +a(ap_1-bp_2-cp_3)-a(-ap_1+bp_2-cp_3)\\
\quad +a,b,c\text{ 的循环排列}\\
b(ap_1+bp_2+cp_3)-b(-ap_1-bp_2+cp_3)\\
\quad -b(ap_1-bp_2-cp_3)+b(-ap_1+bp_2-cp_3)\\
\quad +a,b,c\text{ 的循环排列}\\
c(ap_1+bp_2+cp_3)+c(-ap_1-bp_2+cp_3)\\
\quad -c(ap_1-bp_2-cp_3)-c(-ap_1+bp_2-cp_3)\\
\quad +a,b,c\text{ 的循环排列}
\end{bmatrix}\\
&=-12\frac{\boldsymbol{p}}{(a^2+b^2+c^2)^{\frac{3}{2}}}+\frac{3}{(a^2+b^2+c^2)^{\frac{5}{2}}}\\
&\times\begin{bmatrix}
4a^2p_1+\text{循环排列}\\
4b^2p_2+\text{循环排列}\\
4c^2p_3+\text{循环排列}
\end{bmatrix}\\
&=-\frac{12\boldsymbol{p}}{(a^2+b^2+c^2)^{\frac{3}{2}}}+\frac{12(a^2+b^2+c^2)}{(a^2+b^2+c^2)^{\frac{5}{2}}}\begin{bmatrix}p_1\\p_2\\p_3\end{bmatrix}=\boldsymbol{0},
\end{aligned}
$$

式中我们把第二项的三个分量写成一行. 由此式可见球内离子所产生的有效场为零.

由于有效场和宏观场的区别纯粹由于球中所含物质的贡献，可以写出

$$\boldsymbol{E}_{\text{eff}}-\boldsymbol{E}=\boldsymbol{0}-\left(-\frac{4\pi}{3}\boldsymbol{P}\right),$$

或

$$\boldsymbol{E}_{\text{eff}}=\boldsymbol{E}+\frac{4\pi}{3}\boldsymbol{P}, \tag{9.4}$$

我们注意到它对正离子位和负离子位是相同的.

在较复杂和对称性较低的结构中不能这样简单地计算出有效场. 在第五章中将给出对于普遍情形的迅速收敛级数形式的表达式. 在附录Ⅵ中上述关系((9.4)式)是用另一种方法推得的，即普遍表达式加上四面体对称的特殊条件.

一旦求得有效场，其余的任务就是直截了当的了. 以 $\boldsymbol{u}_{\pm}$，$\pm Ze$ 和 $\alpha_{\pm}$ 分别表示正、负离子的位移、离子电荷和原子极化率. 两种离子的有效偶极矩即为

$$Ze\boldsymbol{u}_{+}+\alpha_{+}\boldsymbol{E}_{\text{eff}},\tag{9.5}$$

$$-Ze\boldsymbol{u}_{-}+\alpha_{-}\boldsymbol{E}_{\text{eff}}.\tag{9.6}$$

因为单位体积内有 $1/v_a$ 个离子对，所以宏观极化率 $\boldsymbol{P}$ 等于 $1/v_a$ 乘以(9.5)和(9.6)式之和：

$$\boldsymbol{P}=\frac{1}{v_a}[Ze(\boldsymbol{u}_{+}-\boldsymbol{u}_{-})+(\alpha_{+}+\alpha_{-})\boldsymbol{E}_{\text{eff}}].\tag{9.7}$$

用关系式(9.4)消去 $\boldsymbol{E}_{\text{eff}}$ 以后，我们发现

$$\boldsymbol{P}=\frac{1}{1-(4\pi/3)(\alpha_{+}+\alpha_{-})/v_a}\left\{Ze\left(\frac{\boldsymbol{u}_{+}-\boldsymbol{u}_{-}}{v_a}\right)+\left(\frac{\alpha_{+}+\alpha_{-}}{v_a}\right)\boldsymbol{E}\right\},\tag{9.8}$$

正负离子间相对位移 $\boldsymbol{u}_{+}-\boldsymbol{u}_{-}$ 与前两节中采用的参数 $\boldsymbol{w}$ 的关系为

$$\boldsymbol{w}=\left(\frac{\overline{M}}{v_a}\right)^{\frac{1}{2}}(\boldsymbol{u}_{+}-\boldsymbol{u}_{-})\quad\left(\overline{M}=\frac{M_{+}M_{-}}{M_{+}+M_{-}}\right).\tag{9.9}$$

将(9.8)式中$(\boldsymbol{u}_{+}-\boldsymbol{u}_{-})$以 $\boldsymbol{w}$ 表示，即可得到一个与(7.2)式形式上完全一致的方程. 两式相比较，即直接得到唯象方程中系数 b_{11}，b_{12}的值如下：

$$b_{21}=\frac{Ze\left(\dfrac{1}{\overline{M}v_a}\right)^{\frac{1}{2}}}{1-\dfrac{4\pi}{3}\left(\dfrac{\alpha_{+}+\alpha_{-}}{v_a}\right)},\quad b_{22}=\frac{\left(\dfrac{\alpha_{+}+\alpha_{-}}{v_a}\right)}{1-\dfrac{4\pi}{3}\left(\dfrac{\alpha_{+}+\alpha_{-}}{v_a}\right)}.\tag{9.10}$$

当正负离子相对位移时，其间的重叠势产生对离子的作用力. 当位移较小时，可以把这个力当做正比于离子间的相对位移 $(\boldsymbol{u}_{+}-\boldsymbol{u}_{-})$. 因此我们把分别作用于正负离子的相应力写为

$$-k(\boldsymbol{u}_{+}-\boldsymbol{u}_{-})\quad\text{和}\quad k(\boldsymbol{u}_{+}-\boldsymbol{u}_{-}).\tag{9.11}$$

我们注意到 k 是简单的标量；这是每个离子的环境都是四面体对称所造成的.（一般来说，线性系数可能是一个二级张量，但符合四面体对称的唯一的这类张量需要是各向同性的，换句话说，就是一个标量. 在附录Ⅵ中可以找到对这一点的证明.）直接由牛顿(Newton)的反作用定律可知作用于两类离子的力大小相等，方向相反. 下面我们将明确地以近邻间的重叠力来表示 k，如在第 3 节中讨论的那样.

除重叠力外，再计入有效电场 $\boldsymbol{E}_{\text{eff}}$ 施于离子的力，即可写出两类离子的运动方程为

$$M_{+}\ddot{\boldsymbol{u}}_{+}=-k(\boldsymbol{u}_{+}-\boldsymbol{u}_{-})+Ze\boldsymbol{E}_{\text{eff}},\tag{9.12}$$

$$M_{-}\ddot{\boldsymbol{u}}_{-}=k(\boldsymbol{u}_{+}-\boldsymbol{u}_{-})-Ze\boldsymbol{E}_{\text{eff}}.\tag{9.13}$$

将两式分别乘以 M_{-} 和 M_{+}，然后相减，并被$(M_{+}+M_{-})$除，即得到

$$\overline{M}(\ddot{\boldsymbol{u}}_{+}-\ddot{\boldsymbol{u}}_{-})=-k(\boldsymbol{u}_{+}-\boldsymbol{u}_{-})+Ze\boldsymbol{E}_{\text{eff}}.\tag{9.14}$$

利用此式和(9.4)式消去 $\boldsymbol{E}_{\text{eff}}$，再借助于(9.8)式以$(\boldsymbol{u}_{+}-\boldsymbol{u}_{-})$和 $\boldsymbol{E}$ 来表示 $\boldsymbol{P}$，我们得到下式：

$$\overline{M}(\ddot{\boldsymbol{u}}_{+}-\ddot{\boldsymbol{u}}_{-})=\left[-k+\frac{\frac{4\pi}{3}\frac{(Ze)^{2}}{v_{a}}}{1-\frac{4\pi}{3}\left(\frac{\alpha_{+}+\alpha_{-}}{v_{a}}\right)}\right](\boldsymbol{u}_{+}-\boldsymbol{u}_{-})+\left[\frac{Ze}{1-\frac{4\pi}{3}\left(\frac{\alpha_{+}+\alpha_{-}}{v_{a}}\right)}\right]\boldsymbol{E}. \tag{9.15}$$

若相对位移($\boldsymbol{u}_{+}-\boldsymbol{u}_{-}$)按(9.9)式以参数 $\boldsymbol{w}$ 表示,(9.15)式即变为

$$\ddot{\boldsymbol{w}}=\left[\frac{k}{\overline{M}}+\frac{\frac{4\pi}{3}\frac{(Ze)^{2}}{\overline{M}v_{a}}}{1-\frac{4\pi}{3}\left(\frac{\alpha_{+}+\alpha_{-}}{v_{a}}\right)}\right]\boldsymbol{w}+\left[\frac{\frac{Ze}{(\overline{M}v_{a})^{\frac{1}{2}}}}{1-\frac{4\pi}{3}\left(\frac{\alpha_{+}+\alpha_{-}}{v_{a}}\right)}\right]\boldsymbol{E}, \tag{9.16}$$

这就是从原子理论导出的唯象方程(7.1). 比较这两式,即定出唯象系数 b_{11}, b_{12} 值如下:

$$b_{11}=-\frac{k}{\overline{M}}+\frac{\frac{4\pi}{3}\frac{(Ze)^{2}}{\overline{M}v_{a}}}{1-\frac{4\pi}{3}\left(\frac{\alpha_{+}+\alpha_{-}}{v_{a}}\right)}, \tag{9.17}$$

$$b_{12}=\frac{\frac{Ze}{(\overline{M}v_{a})^{\frac{1}{2}}}}{1-\frac{4\pi}{3}\left(\frac{\alpha_{+}+\alpha_{-}}{v_{a}}\right)}. \tag{9.18}$$

将(9.18)和(9.10)式相比较,我们特别注意到 $b_{12}=b_{21}$ 的普遍关系是成立的.

下一步我们将讨论由微观理论给出的 b_{22}, b_{11}, b_{12} 值,与由(7.6),(7.7)和(7.8)诸关系式给出的观测值相比较.

b_{22} 与其他系数的区别在于它并不是离子晶体所特有的. 因为我们记得,如果离子运动被抑制,晶格的行为就像是一个普通的介电物质,其相应的介电常数 ε_{∞} 通过(7.8)式和 b_{22} 相联系,即

$$\varepsilon_{\infty}=1+4\pi b_{22}.$$

b_{22} 的微观表达式事实上就引申出所有由极化原子构成的物质介电常数 ε_{∞} 的典型表达式. 利用(9.10)式,我们得到

$$\varepsilon_{\infty}=1+\frac{4\pi\left(\frac{\alpha_{+}+\alpha_{-}}{v_{a}}\right)}{1-\frac{4\pi}{3}\left(\frac{\alpha_{+}+\alpha_{-}}{v_{a}}\right)}. \tag{9.19}$$

此式的另一种写法为

$$\frac{4\pi}{3}(\alpha_{+}+\alpha_{-})=\left(\frac{\varepsilon_{\infty}-1}{\varepsilon_{\infty}+2}\right)v_{a}. \tag{9.20}$$

这类公式很早以前[①]就由克劳修斯-莫索提(Clausius-Mosotti)以静电学方法及洛伦兹(H. A. Lorentz)和洛伦茨(Lorenz)从电磁理论得到. 如假定原子极化率当物质被压缩时不改变,那么$(\varepsilon_\infty-1)/(\varepsilon_\infty+2)$就变成与$v_a$成反比,或直接与密度成正比. 另一个有很大兴趣的特点是(9.20)式所示的极化率的相加性. 实际处理中通常将等式双方乘以阿伏伽德罗常数N;$4\pi N\alpha_\pm/3$是相应粒子的**原子折射**,而$V(\varepsilon_\infty-1)/(\varepsilon_\infty+2)$($V=Nv_a$是克分子体积)是化合物的**摩尔折射**. (9.20)式是关于组合物质的摩尔折射等于其诸组分的原子折射之和的普遍结果[②]的特殊形式. 当然只有当同种粒子在不同化合物和混合物中的原子极化率基本保持不变,从而对原子折射赋予唯一值时,这个结果才会有意义;事实上人们发现在许多化合物和混合物中折射的相加定律都相当好地成立. 对于卤化碱晶体肖克利(W. Shockley)[③]确定碱金属离子和卤素离子的原子极化率值的方法是使由(9.19)式计算的ε_∞对观测值的均方偏差最小. 表18中将他的值与泡令所预计的自由离子的值相比较.

表18　碱金属和卤素离子的原子极化率　(单位: 10^{-24} cm^3)

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
晶体(肖克利)	0.045	0.28	1.13	1.79	2.85	0.86	2.92	4.12	6.41
自由离子(泡令)	0.03	0.18	0.83	1.40	2.42	1.04	3.66	4.77	7.10

从上面的表中看出在晶格中正离子较易极化而负离子较不易极化.

表19中将根据肖克利的原子极化率计算的ε_∞值与经验值相比较,可以看出其一致程度是突出的[④].

表19　卤化碱晶体高频介电常数ε_∞的计算与观测值[⑤]

		Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
F^-	计算值	1.93	1.72	1.85	1.99	2.21
	观察值	1.92	1.74	1.85	1.93	..
Cl^-	计算值	2.72	2.30	2.13	2.18	2.59
	观察值	2.75	2.25	2.13	2.19	2.60
Br^-	计算值	3.20	2.62	2.34	2.34	2.76
	观察值	3.16	2.62	2.33	2.33	2.78
I^-	计算值	4.00	3.13	2.69	2.62	3.08
	观察值	3.80	2.91	2.69	2.63	3.03

---

① 参阅 H. A. Lorentz, *Theory of Electrons* (Teubner, 1909), pp. 137—150.

② 参阅例如 H. A. Lorentz, 上述引文; M. Born, *Optik* (Springer, 1933), pp. 341—345.

③ W. Shockley, *Phys. Rev.* **70**, 105 (A) (1946).

④ 法扬斯和朱斯(K. Fajans, G. Joos, *Zeit. f. Phys.* **23**, 1 (1924))曾得出结论认为相加定律在卤化碱晶体中是不成立的;但他们的论证是错误的.

⑤ 经验值取自 K. Højendahl, *K. Danske Vidensk. Selskab* **16**, No. 2 (1938).

下面当我们考察系数 b_{12}(或 b_{21})时,我们将发现有理由相信(9.17)式的第二项必须修改.事实上,我们会发现在所有系数中都出现的离子电荷 Ze 应以一个有效电荷取而代之,而有效电荷并非事先已知的.因此我们暂时先只考虑(9.17)式中第一项的值,而以下面的方法消去第二项:把关于 b_{12} 的表达式(7.7)和(9.18)结合起来,我们发现

$$\omega_0^2\left(\frac{\varepsilon_0-\varepsilon_\infty}{4\pi}\right)=b_{12}^2=\frac{\dfrac{Z^2e^2}{\overline{M}v_a}}{\left[1-\dfrac{4\pi}{3}\left(\dfrac{\alpha_++\alpha_-}{v_a}\right)\right]^2}.$$

借助于它,(9.17)式关于 b_{11} 的表达式可写成

$$b_{11}=-\frac{k}{\overline{M}}+\frac{4\pi}{3}\omega_0^2\left(\frac{\varepsilon_0-\varepsilon_\infty}{4\pi}\right)\left[1-\frac{4\pi}{3}\left(\frac{\alpha_++\alpha_-}{v_a}\right)\right].$$

用(9.20)式消去原子极化率后,得到下面关于 b_{11} 的表达式:

$$b_{11}=-\frac{k}{\overline{M}}+\omega_0^2\left(\frac{\varepsilon_0-\varepsilon_\infty}{\varepsilon_\infty+2}\right).$$

再利用关系式(7.6),即 $b_{11}=-\omega_0^2$,可以把此式写成一个用于确定 k 的关系式

$$\frac{k}{\overline{M}}=\omega_0^2\left(\frac{\varepsilon_0+2}{\varepsilon_\infty+2}\right). \tag{9.21}$$

现在,让我们来建立离子间重叠势和 k 之间的明确关系.在所有正离子对负离子的位移中,总是保持同类离子的次近邻间的距离不变.因此如果忽略第三与更高次近邻间的重叠势,我们对这类位移仅需考虑最近邻间的重叠势.这样在这种近似中我们可以集中于考虑一个单个的正离子,可以认为它在平衡态的晶格中位于一个由最近邻 $\boldsymbol{x}(i)$($i=1,2,\cdots,M$,M 是第 3 节中采用的配位数)包围的原点.当正离子有一小位移 $\boldsymbol{x}$ 而其近邻固定不动时,按上述近似作用于正离子的力为

$$-k\boldsymbol{x} \tag{9.22}$$

从而可求出 k 值.

如把一个正离子和一个负离子间的重叠势记为 ϕ,则由近邻离子对位于任一位置 $\boldsymbol{x}$ 的正离子产生的势为

$$\sum_{i=1}^{M}\phi(|\boldsymbol{x}(i)-\boldsymbol{x}|).$$

所以对离子的作用力的 α 分量为

$$-\sum_{i=1}^{M}\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\phi(|\boldsymbol{x}(i)-\boldsymbol{x}|). \tag{9.23}$$

对于小 $\boldsymbol{x}$,此式可对 $\boldsymbol{x}$ 展开,且第二项和更高次项可略去;因而上述分量变为

$$-\sum_{i=1}^{M}\sum_{\beta=1}^{3}\left\{\frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta}\phi(|\boldsymbol{x}(i)-\boldsymbol{x}|)\right\}_{\boldsymbol{x}=0} x_\beta,$$

它也可以写成

$$-\sum_{i=1}^{M}\sum_{\beta=1}^{3}\left\{\frac{\partial^2}{\partial x_\alpha(i)\partial x_\beta(i)}\phi(|\boldsymbol{x}_i|)\right\}x_\beta \quad \left(\frac{\partial}{\partial x_\alpha}=-\frac{\partial}{\partial x_\alpha(i)}\right). \tag{9.24}$$

根据前面提到的关于四面体对称的定理，可知

$$\sum_i \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha(i)\partial x_\beta(i)}\phi(|\boldsymbol{x}_i|)$$

必定是一个各向同性张量；即此式当 $\alpha\neq\beta$ 时为零，而当 $\alpha=\beta=1,2,3$ 时取同一值. 实际上比较(9.24)与(9.22)两式可以看出该张量的对角元素必为 k；因此可将上面的表达式写成

$$\sum_{i=1}^{M}\frac{\partial^2}{\partial x_\alpha(i)\partial x_\beta(i)}\phi(|\boldsymbol{x}(i)|)=k\delta_{\alpha\beta}.$$

令 $\alpha=\beta$，并对 α 求和，得到

$$\sum_{i=1}^{M}\sum_{\alpha=1}^{3}\frac{\partial^2}{\partial x_\alpha^2(i)}\phi(|\boldsymbol{x}(i)|)=3k.$$

$\sum_{\alpha=1}^{3}(\partial^2/\partial x_\alpha^2(i))$ 是 $\boldsymbol{x}(i)$ 坐标中的拉普拉斯(Laplace)算符；由于 $\phi(|\boldsymbol{x}(i)|)$ 只是径向长度 $|\boldsymbol{x}(i)|$ 的函数，当把拉普拉斯算符在极坐标系中写出时，马上就会发现上述关系简化为

$$\sum_{i=1}^{M}\left\{\phi''(|\boldsymbol{x}(i)|)+\frac{2}{|\boldsymbol{x}(i)|}\phi'(|\boldsymbol{x}(i)|)\right\}=3k.$$

因为所有负离子到原点的距离相等，$|\boldsymbol{x}(i)|=r_0$，r_0 为最近邻距离，求和中所有项都相等，于是有

$$k=\frac{M}{3}\left\{\phi''(r_0)+\frac{2}{r_0}\phi'(r_0)\right\}. \tag{9.25}$$

在第 3 节中已看到如只考虑最近邻间的重叠势，它们可根据平衡条件和观测的压缩系数来确定. 然而也可以不用从这样确定的势与(9.21)式相比较来计算 k，而采用一种等价的和更直接的方法，即借助于(9.25)式而以压缩系数直接表示 k，为了说明这是可能的，让我们把第 3 节中用过的一些方程重新写出，而把重叠势如上面一样表示为 ϕ. 这样每个元胞的能量(3.10)式重写为

$$u(r)=-\frac{A}{r}+M\phi(r), \tag{9.26}$$

我们记得其中第一项即马德隆能量. 平衡条件现在变成

$$0=\left(\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r}\right)_0=\frac{A}{r_0^2}+M\phi'(r_0). \tag{9.27}$$

进而，忆及 $\mathrm{d}v/v=3\mathrm{d}r/r$，对压缩系数 β 有

$$\frac{1}{\beta}=v_a\left(\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}v^2}\right)_0=\left\{\frac{r_0}{3}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(\frac{r}{3v}\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r}\right)\right\}_0=\frac{r_0^2}{9v_a}\left(\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}r^2}\right)_0$$

$$=\frac{r_0^2}{9v_a}\left\{-\frac{2A}{r_0^3}+M\phi''(r_0)\right\},\tag{9.28}$$

式中利用了平衡条件 $(\mathrm{d}u/\mathrm{d}r)_0=0$；此式显然相应于第 3 节中(3.14)式.

用(9.27)式消去(9.28)式中的马德隆项，我们发现

$$\frac{1}{\beta}=\frac{Mr_0^2}{9v_a}\left\{\phi''(r_0)+\frac{2\phi'(r_0)}{r_0}\right\}.$$

将此式与(9.25)式相比较，我们得到常数 k 与压缩系数 β 间的下列简单关系：

$$\frac{1}{\beta}=\frac{Mr_0^2}{3v_a}k.\tag{9.29}$$

我们的目的是检验(9.21)式的可靠性. 鉴于(9.29)式，我们可以通过证明

$$\frac{1}{\beta}=\frac{M\overline{M}r_0^2}{3v_a}\left(\frac{\varepsilon_0+2}{\varepsilon_\infty+2}\right)\omega_0^2\tag{9.30}$$

来实现这一点，上式是在(9.21)和(9.29)式之间消去 k 而得到的. 这个关系式中仅有可观测量，且实质上把压缩系数与色散频率①联系起来. 为了表明该式在实际情形中有多大程度的可靠性，表 20 中列出若干晶体由(9.30)式计算的 β 值与观测值之比. 实际上对所有较轻的卤化碱该值都非常接近于 1. 在其他情形中较大的偏离可能有不同的原因. 我们注意到在上述考虑中完全忽略了范德瓦尔斯力；在推导(9.29)式时也未计入次近邻间的重叠力；在如表中下部的几种晶体的某些情形中，对理想离子结构某些确实的偏离也肯定是造成偏离的原因. 但很难断言在各种具体情形中究竟什么是误差的主要原因.

为了讨论 b_{12} 的微观表达式(9.18)，让我们写出由(7.7)式给出的直接可测值与(9.18)式之比

$$s=\omega_0\left(\frac{\varepsilon_0-\varepsilon_\infty}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\left[1-\frac{4\pi}{3}\left(\frac{\alpha_++\alpha_-}{v_a}\right)\right]\frac{(\overline{M}v_a)^{\frac{1}{2}}}{Ze}.$$

---

① 历史上最初对红外频率 ω_0 和压缩系数 β 建立的联系是分别独立地由马德隆(*Gött. Nachr.* **48** (1910)；*Phys. Zeit.*，**11**，898 (1910))、萨瑟兰(W. Sutherland)(*Phil. Mag.* (6)，**20**，657 (1910))和爱因斯坦(*Ann. d. Phys.* (4)，**34**，170，590；**35**，679 (1911))根据简单的量纲考虑推导出来的，其形式为 $\lambda_0=\mathscr{C}\beta^{\frac{1}{2}}\overline{M}^{\frac{1}{3}}\rho^{\frac{1}{6}}$，其中 $\lambda_0=c/\omega_0$ 是相应于 ω_0 的波长，$\overline{M}$ 是离子的某种平均质量，ρ 是密度，$\mathscr{C}$ 是与材料无关的常数. 德林格尔(W. Dehlinger)对一种特殊晶格得到了红外光的色散公式. 玻恩(*Berl. Ber.* 604 (1918)；*Phys. Zeit.* **19**，539 (1918)；'Atomtheoriedes festen Zustandes'，前引文，626)将其纳入普遍的晶格理论并建立了它和压缩系数的关系；在由此得到的公式 $1/\beta=\mathscr{C}\overline{M}r_0^2\omega_0^2/v_a$ 中，确定了常数 $\mathscr{C}$ 的数量级，但未谋求定出其数值. $\mathscr{C}$ 的确定是现代研究的目标. 霍仁代耳(*K. Dansk*，*Vidensk. Selskab* **16**，No. 2 (1938)推导出一个与(9.30)式类似的表达式；(9.30)式本身由齐戈利(B. Szigeti)得出(*Proc. Roy. Soc.* A，**204**，52 (1950)).

可用(9.20)式消去原子极化率，把比值 s 写成

$$s=\omega_0\left(\frac{\varepsilon_0-\varepsilon_\infty}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{3}{\varepsilon_\infty+2}\right)\frac{(\overline{M}v_a)^{\frac{1}{2}}}{Ze}. \tag{9.31}$$

以(9.31)式为基础对若干晶体计算的 s 值在表 20 中列出. 对于最近似于理想离子晶体模型的较轻的卤化碱晶体，s 值相当明显地偏离 1. 齐戈利①特别强调了造成这种偏离的一个原因，即近邻离子因重叠而相互畸变. 这种关于偏离的解释得到下列事实的支持，即它对(9.19)或(9.20)式无影响，而我们已看到这两式是相当好地成立的；在适当地方我们会看到这一点，而且不证自明，某些这种畸变必然伴随离子间的重叠，而这种重叠造成重叠力. 因而我们将研究这种畸变如何会修改 b 系数的微观表达式以及它们通过什么方式影响 s 偏离 1.

表 20　由色散频率和畸变因子 s 计算的压缩系数②

	$\beta_{计}/\beta_{观}$	s
LiF	1.0	0.87
NaF	0.83	0.93
NaCl	0.99	0.74
NaBr	1.13	0.69
NaI	1.05	0.71
KCl	0.96	0.80
KBr	0.95	0.76
KI	0.99	0.69
RbCl	0.89	0.84
RbBr	0.83	0.82
RbI	0.66	0.89
CsCl	0.87	0.84
CsBr	0.87	0.79
TlCl	0.51	1.08
CuCl	0.85	1.10
CuBr	0.72	1.00
MgO	0.47	0.88
CaO	••	0.88
SrO	••	0.58
ZnS	0.98	0.48

由于畸变不过是电荷分布的重新安排，最重要的效应可以由与重排相应的偶

① B. Szigeti, *Proc. Roy. Soc.* A, **204**, 52 (1950).

② 表中的值取自 B. Szigeti, *Proc. Roy. Soc.* A, **204**, 51 (1950).

极矩来描述.我们将只考虑最近邻间发生的畸变.令 $m(r)$表示正负离子间的畸变偶极矩;$m(r)$是离子间距 r 的函数,对于从负离子向正离子方向的矩选 m 为正值.与对重叠力所做的(第 117 页)完全一样,我们可以再一次考虑由位于 $\boldsymbol{x}(i)$处的近邻所围绕的一个位于原点的正离子.当正离子位于一任意位移的位置 $\boldsymbol{x}$ 时,围绕它的总畸变偶极矩显然可写成

$$\sum_{i=1}^{M} m(|\boldsymbol{x}(i)-\boldsymbol{x}|)\left[-\left(\frac{\boldsymbol{x}(i)-\boldsymbol{x}}{|\boldsymbol{x}(i)-\boldsymbol{x}|}\right)\right], \tag{9.32}$$

其中矢量$-\{(\boldsymbol{x}(i)-\boldsymbol{x})/(|\boldsymbol{x}(i)-\boldsymbol{x}|)\}$是表示各单个偶极子方向的单位矢量,按照关于符号的规定,它们向内指向位于 $\boldsymbol{x}$ 处的正离子.如引入$-m(r)$的积分函数 ψ,即

$$\psi'(r)=-m(r), \tag{9.33}$$

立即可把我们的问题归结于如重叠力情形一样的考虑.容易证明畸变矩(9.32)式的 α 分量可用 ψ 写出为

$$-\sum_{i=1}^{M}\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\psi(|\boldsymbol{x}(i)-\boldsymbol{x}|). \tag{9.34}$$

此式与离子总重叠力的表达式(9.23)相同,只是把 ϕ 换成 ψ.因而我们可以与(9.22)式类似地把畸变矩写成.

$$-q\boldsymbol{x}, \tag{9.35}$$

其中 q 由下式给出:

$$q=\frac{M}{3}\left\{\psi''(r_0)+\frac{2\psi'(r_0)}{r_0}\right\}=-\frac{M}{3}\left\{m'(r_0)+\frac{2m(r_0)}{r_0}\right\}, \tag{9.36}$$

此式是把 ϕ 由 ψ 代换后直接照抄的(9.25)式.这样 q 即由已在平衡态中存在的近邻间畸变矩 $m(r_0)$和它随离子间距的变化率共同确定.

在推导关于介电极化 $\boldsymbol{P}$ 的方程时,我们现在必须考虑畸变偶极矩的进一步贡献.根据(9.35)式,对于相对位移$(\boldsymbol{u}_+-\boldsymbol{u}_-)$,围绕一正离子的总畸变偶极矩为

$$-q(\boldsymbol{u}_+-\boldsymbol{u}_-). \tag{9.37}$$

由于合成偶极矩实际上共属于离子及其近邻,(9.37)式直接给出了每个元胞的畸变偶极矩.纳入这个贡献以后,我们应以

$$\boldsymbol{P}=\frac{1}{v_a}\{(Ze-q)(\boldsymbol{u}_+-\boldsymbol{u}_-)+(\alpha_++\alpha_-)\boldsymbol{E}_{\text{eff}}\} \tag{9.38}$$

取代(9.7)式.我们注意到两者的唯一区别是以 $Ze-q$ 代替了 Ze;以上处理的其余部分完全不受影响.可见畸变对 $\boldsymbol{P}$ 的方程的净效果是在(9.10)式关于 b_{21} 的表达式中以 $Ze-q$ 取代 Ze.

关于运动方程(9.16)的推导,我们注意电场 $\boldsymbol{E}_{\text{eff}}$作用于离子的力不再等于相应离子电荷与场的乘积.利用虚功原理可以得到实际的力.当一个正离子在电场 $\boldsymbol{E}_{\text{eff}}$ 存在的情形下位移 $\boldsymbol{x}$ 时,包含电场的虚功为

$$-\boldsymbol{E}_{\text{eff}}\cdot(Ze-q)\boldsymbol{x}.$$

因而相应的力为

$$(Ze-q)\boldsymbol{E}_{\text{eff}}.$$

当负离子发生位移时，仍可采用用于求正离子畸变矩的同样考虑，唯一区别是对 $m(r)$ 的符号规定；畸变矩与正离子的情形中一样，但符号相反，即为 $q\boldsymbol{x}$. 这是由类似地应用虚功原理得到的，这里电场 $\boldsymbol{E}_{\text{eff}}$ 作用于负离子的力为

$$\boldsymbol{E}_{\text{eff}}(-Ze+q).$$

我们再一次发现畸变效应相当于以有效电荷 $Ze-q$ 取代 Ze. 除了这个变化以外，(9.16)式推导的细节完全保持不变. 所以，对系数 b_{11} 和 b_{12} 的净效应只是以 $Ze-q$ 取代 Ze.

现在让我们假定这个效应是造成比值 s 偏离 1 的唯一原因. 在这种假定下，在(9.18)式中以 $Ze-q$ 取代 Ze 以后，它应与(7.7)式完全相符，即(见第 87 页)

$$\frac{\dfrac{(Ze-q)}{(\overline{M}v_{\text{a}})^{\frac{1}{2}}}}{1-\dfrac{4\pi}{3}\left(\dfrac{\alpha_{+}+\alpha_{-}}{v_{\text{a}}}\right)}=\left(\frac{\varepsilon_0-\varepsilon_{\infty}}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\omega_0.$$

用(9.20)式消去原子极化率后，再用得到的式子与(9.31)式相比较，我们发现

$$q=Ze(1-s). \tag{9.39}$$

利用(9.36)式，我们得到下面的 $(s-1)$ 与畸变矩 $m(r)$ 的关系：

$$(s-1)Ze=\frac{M}{3}\left\{m'(r_0)+\frac{2m(r_0)}{r_0}\right\}. \tag{9.40}$$

注意 $m(r)$ 仅仅基于由重叠造成的形变是很重要的；在上述模型中库仑相互作用造成的形变是通过原子极化而介入的. 因此，相应于分开的离子，即 r 足够大时，$m(r)$ 即消失. 这样我们有

$$\int_{r_0}^{\infty}m'(r)\mathrm{d}r=m(r)\Big|_{r_0}^{\infty}=-m(r_0). \tag{9.41}$$

看来没有理由假定 $m'(r)$ 应当在 r_0 到 ∞ 的范围内改变符号，所以从(9.41)式可知(9.40)式括号中的两项符号相反. 然而假定畸变应大致与重叠力以同样方式，例如按 $\mathrm{e}^{-r/\rho}$ 变化，是合理的；这里 ρ 是 r_0 1/10 的数量级. 在这种情形中，(9.40)式的 $m'(r_0)$ 项是主要的，并与 $s-1$ 符号相同(与 $m(r_0)$ 符号相反). 而表 20 说明对所有的卤化碱 $s-1$ 都是负的. 所以 $m(r_0)$ 是正的，$m'(r_0)$ 是负的. 这样根据 $m(r)$ 的符号规定得到下面的解释，即在平衡位形中，负离子的电子云比正离子的更强烈地被推向后去，结果形成朝向正离子的偶极矩(正 $m(r_0)$). $m'(r_0)$ 的负号仅仅表明这个偶极子的大小随 r 的减小而增加，或随重叠的增加而增加. 这是可以理解的，因为负离子电子云比起正离子的要松散得多，所以把前者挤压出重叠区比后者容易得多.

然而如果有任何程度的价键束缚，就不存在这样简单的图像了；这可能是对表 20 中下端晶体相当不规则的 s 值的解释.

在上述模型中，作了两个涉及离子极化的近似. 首先，在一个离子范围内，$\boldsymbol{E}_{\text{eff}}$ 被有效地当做均匀电场；其次，极化离子的库仑场被当做一个适当的点偶极子的库仑场. 在描述距离很近的离子间相互的电效应时，这两个近似都是不满意的. 因此，几位作者①试图通过对有效场中的 $4\pi\boldsymbol{P}/3$ 项引入一个附加因子来修正上述方法而不考虑离子间重叠造成的畸变. 但即使从逻辑推理来看，这种修正似乎也不合理. 因为如果偶极子近似因相互靠近的离子的电相互作用而失效，那么就没有理由假定实际的效应还正比于由偶极子近似给出的值. 事实上引入的因子必须被赋予很不相同的数值，取决于系数 b_{11}，b_{12} 或 b_{22} 中哪一个要拟合. 而(9.19)和(9.30)式在相当程度上的成立似乎说明上述模型与真实情形相距不远.

10　离子晶体红外色散的实验研究

为拟合波长范围 $\lambda=1800\text{ Å}\sim22\,\mu\text{m}$ ($1\,\mu\text{m}=10^4\text{Å}=10^{-4}$ cm)的折射率的观测值，富克斯(O. Fuchs)和沃尔夫(K. L. Wolf)②对 NaCl 和 KCl 晶体提出了下列色散公式：

$$n^2=\varepsilon=1+\sum_i\frac{C_i}{\nu_i^2-\nu^2},\tag{10.1}$$

其中的常数对 NaCl 为($\lambda_i=c/\nu_i$)

$$\begin{aligned}
C_1&=3.90\times10^{30}, & \lambda_1&=347\text{ Å},\\
C_2&=7.68\times10^{30}, & \lambda_2&=1085\text{ Å},\\
C_3&=0.972\times10^{30}, & \lambda_3&=1584\text{ Å},\\
C_4&=8.37\times10^{25}, & \lambda_4&=61.67\,\mu\text{m};
\end{aligned}$$

对 KCl 为

$$\begin{aligned}
C_1&=5.066\times10^{30}, & \lambda_1&=529.1\text{ Å},\\
C_2&=6.044\times10^{30}, & \lambda_2&=1082.8\text{ Å},\\
C_3&=0.7883\times10^{30}, & \lambda_3&=1621.4\text{ Å},\\
C_4&=4.765\times10^{25}, & \lambda_4&=70.23\,\mu\text{m}.
\end{aligned}$$

在上述公式中，ν_1，ν_2，ν_3 是与电子的激发有关的吸收频率；这些值远高于红外辐射频率. 因此公式中的相应项不随红外区域的 ν 明显变化，而为了我们的目的，还可

---

① G. Heckmann, *Zeit. f. Kristal.* **61**, 254 (1925); K. Hφjendahl, *K. Danske Vidensk*, *Selskab* **16**, No. 2 (1938); N. F. Mott, R. W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystal* (Clarendon Press, Oxford, 1940), pp. 16—25.

② O. Fuchs, K. L. Wolf, *Zeit. f. Phys.* **46**, 506 (1928).

以用$\nu=0$时的极限值代之. 这样该式就正好变成第7节中导出的红外色散公式(7.5)的形式. 记住现在$2\pi\nu_4=\omega_0$,我们很容易从上述常数中求得ε_0,ε_∞和ω_0的下列值:

$$\varepsilon_0=5.81,\quad \varepsilon_\infty=2.33,\quad \omega_0=3.05\times10^{13}/\mathrm{s}\quad (\mathrm{NaCl}),$$

$$\varepsilon_0=4.78,\quad \varepsilon_\infty=2.18,\quad \omega_0=2.68\times10^{13}/\mathrm{s}\quad (\mathrm{KCl}).$$

将这些值可与表17中列出的直接观测值相比较. 鉴于富克斯和沃尔夫公式中的常数是基于远大于色散频率ω_0的高频数据而确定的,它们与直接观测值实际上相符得相当好.

在离子晶体红外色散方面最广为人知的现象是在色散频率附近辐射的选择反射. 这个事实形成了鲁宾斯(H. Rubens)[①]为在实验中获得均匀红外辐射而发展的重要的剩余射线(reststrahlen)方法的基础. 这种方法就是使原先非均匀的光来反复地被晶体平面反射,最后在剩余光束中只保留很窄范围内反射最强的频率.

对于垂直于光学各向同性介质入射的光束,反射的部分(**反射率**)R由熟知的公式[②]

$$R=\left|\frac{n-1}{n+1}\right|^2 \tag{10.2}$$

给出,式中n是折射率(可能是实数或复数,见下文),$|\cdot|$表示取绝对值. 现在来考察在色散公式(7.5)的基础上,R应如何随频率变化. 按(7.5)式,当ω从零提高到色散频率ω_0,折射率$n=\sqrt{\varepsilon}$从$\sqrt{\varepsilon_0}$到趋于无穷. 这样根据(10.2)式,当ω达到ω_0时,应发生完全的反射($R=1$). 一超过ω_0,ε一下子从$+\infty$变到$-\infty$,且当ω从ω_0进一步增大到满足方程

$$0=\varepsilon(\omega)=\varepsilon_\infty+\frac{\varepsilon_0-\varepsilon_\infty}{1-(\omega/\omega_0)^2} \tag{10.3}$$

的ω值时,ε始终为负值. 在此范围内折射率$n=\sqrt{\varepsilon}$是纯虚数,根据(10.2)式应当有全反射. 我们注意(10.3)式的解正好就是纵向晶格振动频率$\omega_l=\omega_0(\varepsilon_0/\varepsilon_\infty)^{\frac{1}{2}}$. 所以,根据色散公式(7.5),在频率$\omega_0$和$\omega_l$之间有一条全反射带. 在$\omega_l$以上,$R$再次减小,最终达到极限值$(\sqrt{\varepsilon_\infty}-1)^2/(\sqrt{\varepsilon_\infty}+1)^2$.

从而,色散公式(7.5)为在色散频率附近观测到的选择反射提供了自然的解释. 然而该式预计的定量特点却根本不对;例如,在任何频率下都观察不到完全的反射. 图19(b)利用表17给出的常数按色散公式计算的LiF,NaF,NaCl和KCl的反射百分比(虚线),与切尔尼(M. Czerny)[③]和霍尔斯(H. W. Hohls)[④]给出的实

① 参考文献见 C. Schaeffer, F. Matossi, *Das Ultrarote Spektrum* (Springer, Berlin, 1930).

② 见 M. Born, *Optik*, p. 265 (Springer, Berlin, 1933).

③ M. Czerny, *Zeit. f. Phys.* **65**, 600 (1930).

④ H. W. Hohls, *Ann. d. Phys.* **29**, 433 (1937).

验曲线(实线)作了比较.几种晶体的情形都表明,观测反射值大的区域都与理论的全反射带十分相符;但在这个区域内,理论和实验值并不一致.

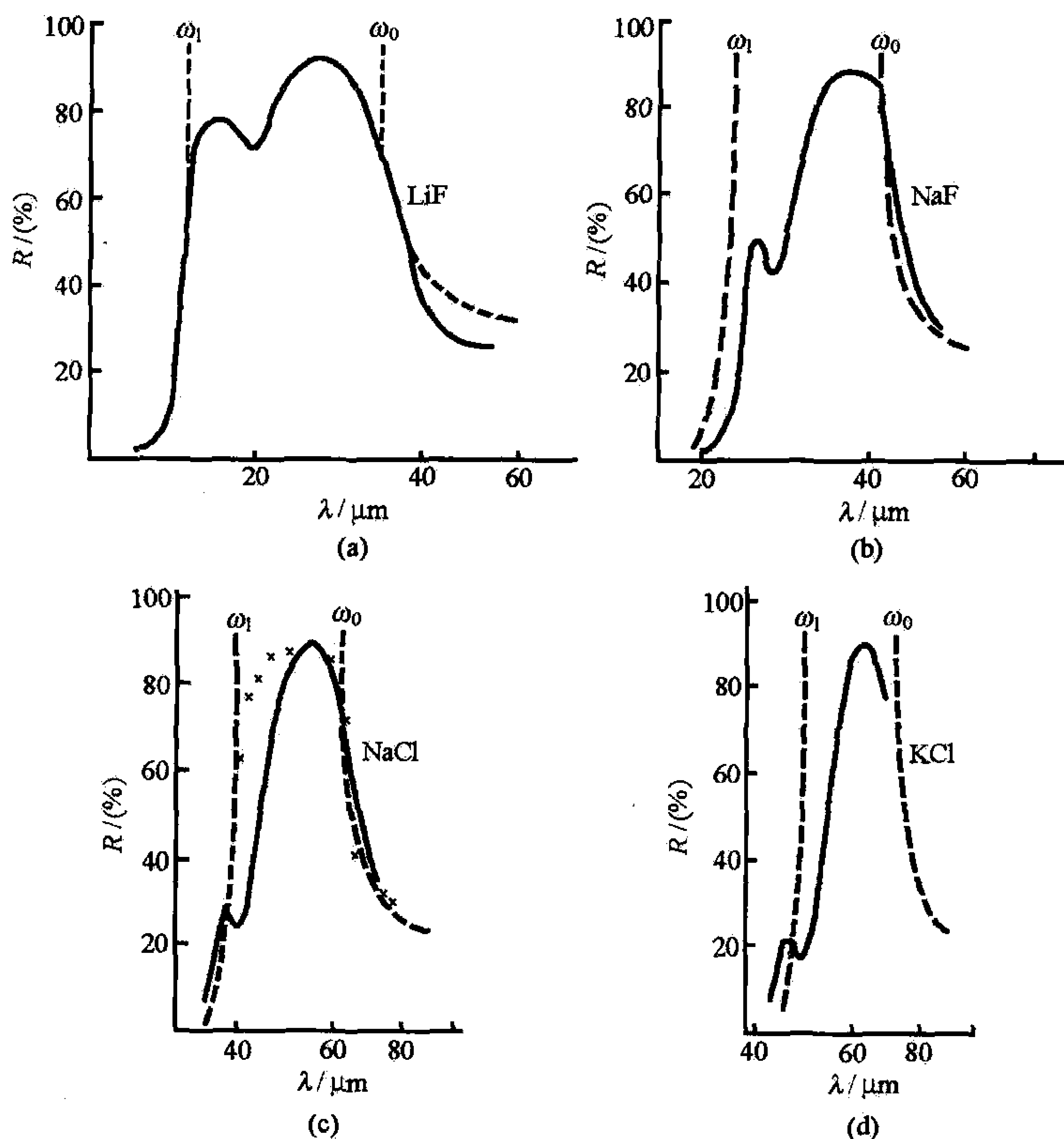


图 19　离子晶体的选择反射

虚线为基于(7.5)式的理论曲线;实线为实验曲线;NaCl 情形中的叉点代表根据含阻尼的色散公式(10.6)计算的值.

这种差异并不限于反射比.在透射实验中相应的效应甚至更为突出.对于理论反射带内的频率,发现在强反射以后所余的入射光束被晶格强烈吸收,而色散公式(7.5)不包含这种吸收.只要介电常数是实数,如(7.5)式中那样,则介电极化 $\boldsymbol{P}$ 就与电场同相位.单位时间内电磁场对单位体积介质所做的功为$(\boldsymbol{E}\cdot\dot{\boldsymbol{P}})/4\pi$.在随时间正弦变化的情形,很容易看出 $\dot{\boldsymbol{P}}$ 与 $\boldsymbol{P}$ 因而也与 $\boldsymbol{E}$ 的相位差为 $\pi/2$,对 $\boldsymbol{E}\cdot\dot{\boldsymbol{P}}$ 积分立即可知在一个周期内电磁场的能量损耗为零.

这样我们不得不得出结论,即虽然(7.5)式对远离 ω_0 的频率是正确的(如富克斯和沃尔夫的结果所示),但在 ω_0 附近不成立.其原因在第 8 节中已说明:导出的色散公式的唯象公式(7.1),(7.2) 是近似的,其中略去了除线性项以外的所有项.在通常环境中,这是完全合理的近似;然而,在 ω_0 附近的光学实验可以说对这种近

似所造成的微小不精确性反常地敏感. 方程(7.1)和(7.2)的线性性质反映的是不同格波间相互独立的结果. 而在实际上它们之间由被略去的小的高次项所耦合. 由于这种耦合,某一特定格波的能量缓慢地分散到大量其他的晶格振动中去,最后表现为热. 如第8节中已经看到的,这种小的效应对于 ω_0 附近光学波增大的重要性是由于这种波的能量主要以机械振动能的形式储存于晶格粒子中而不是在电磁场中. 所以晶格粒子的能量反常地高于电磁能量通量. 在稳态中,晶格振动损失的能量必须由电磁能量通量来补充. 在上述情形中,通过小的耦合造成的晶格振动能很小一部分的损失要严重地消耗电磁能. 这当然就意味着介质对光波的强烈吸收.

关于色散频率附近的色散的详细讨论是非常复杂的,因为必须考虑所有参与能量耗散的晶格振动整体. 我们将在最后一章中回过来讨论这个问题.

为了分析 ω_0 附近经验数据,采用一个以特定方式引进能量耗散的色散公式是方便的. 就是说,我们在运动方程(7.1)中列入一个简单的阻尼项使之变成

$$\ddot{\boldsymbol{w}} = b_{11}\boldsymbol{w} - \gamma\dot{\boldsymbol{w}} + b_{12}\boldsymbol{E}, \tag{10.4}$$

式中 γ 是一个频率量纲的正的常数;附加项代表一个总是与运动反向的力. 对于在第7节和第8节中考虑的复周期型解,(10.4)式化为

$$-\omega^2\boldsymbol{w} = (b_{11} + \mathrm{i}\omega\gamma)\boldsymbol{w} + b_{12}\boldsymbol{E}. \tag{10.5}$$

因此阻尼项的加入相当于以 $b_{11}+\mathrm{i}\omega\gamma$ 取代 b_{11}. 这样色散公式 (7.4)现在就变成

$$\begin{aligned}\varepsilon(\omega) &= 1 + 4\pi b_{22} + \frac{4\pi b_{12}b_{21}}{-b_{11} - \mathrm{i}\omega\gamma - \omega^2} \\ &= \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 - (\omega/\omega_0)^2 - \mathrm{i}(\omega/\omega_0)(\gamma/\omega_0)};\end{aligned} \tag{10.6}$$

而且对于平面光波,按(8.23)式我们现在有 k^2c^2/ω^2 等于上式.

对于沿 x 方向行进的平面波,其相因子为

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}(kx-\omega t)} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega(kx/\omega - t)} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega[\sqrt{\varepsilon(\omega)}x/c - t]}. \tag{10.7}$$

与非吸收介质(实介电常数)情形完全一样,我们定义 $\sqrt{\varepsilon}$ 为折射率,并记为 $\bar{n}$:

$$\bar{n} = n(1 + \mathrm{i}\kappa) = \sqrt{\varepsilon}. \tag{10.8}$$

$\bar{n}$ 现在是复数,n,$n\kappa$ 是它的实部和虚部.(在文献中有时把折射率写为 $n(1-\mathrm{i}\kappa)$;这种不同的选择取决于关于 ε 的约定,即它是以因式 $\exp(-\mathrm{i}\omega t)$ 变化(如此处情形)还是以因式 $\exp(\mathrm{i}\omega t)$ 变化. 但对这两种约定 n 和 κ 都具有相同的意义.)将(10.8)式求平方,并与色散公式(10.6)相比较,我们看到

$$n^2(1-\kappa^2) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)[1 - (\omega/\omega_0)^2]}{[1 - (\omega/\omega_0)^2]^2 + (\omega/\omega_0)^2(\gamma/\omega_0)^2}, \tag{10.9}$$

$$2n^2\kappa = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)(\gamma/\omega_0)(\omega/\omega_0)}{[1 - (\omega/\omega_0)^2]^2 + (\omega/\omega_0)^2(\gamma/\omega_0)^2}. \tag{10.10}$$

(10.8)式对 $\bar{n}$ 的定义并没有明确它的符号,因此 n 和 $n\kappa$ 同时变号并不影响(10.9)

和(10.10)式.但(10.10)式表明 n 和 $n\kappa$ 必须符号相同(因为 $\epsilon_0>\epsilon_\infty$);通常的约定是选择 $\bar{n}$ 的符号,使 n 和 κ 都为正值.

现在把(10.7)式中的 $\sqrt{\epsilon}$ 写成 $n(1+i\kappa)$,即得

$$e^{i\omega(nx/c-t)}\,e^{-(n\kappa\omega/c)x}.$$

按以上关于符号的约定,第一个因子代表沿 x 方向以相速度 c/n 前进的波,第二个因子代表在传播方向幅度的指数衰减.这个因子在长度 dx 内产生的衰减率为

$$2\pi n\kappa\left(\frac{dx}{2\pi c/\omega}\right).$$

由于 $2\pi c/\omega$ 是真空波长,所以 $2\pi n\kappa$ 就给出单位真空波长内幅度的衰减率. n 和 κ 称为**一个吸收介质的光学常数.**

图 20 示出光学常数的典型行为.曲线是用 NaCl 晶体的 ϵ_0, ϵ_∞, γ/ω_0 值计算的;(γ/ω_0)选为 0.045 是为了尽可能切近反射比的实验曲线.

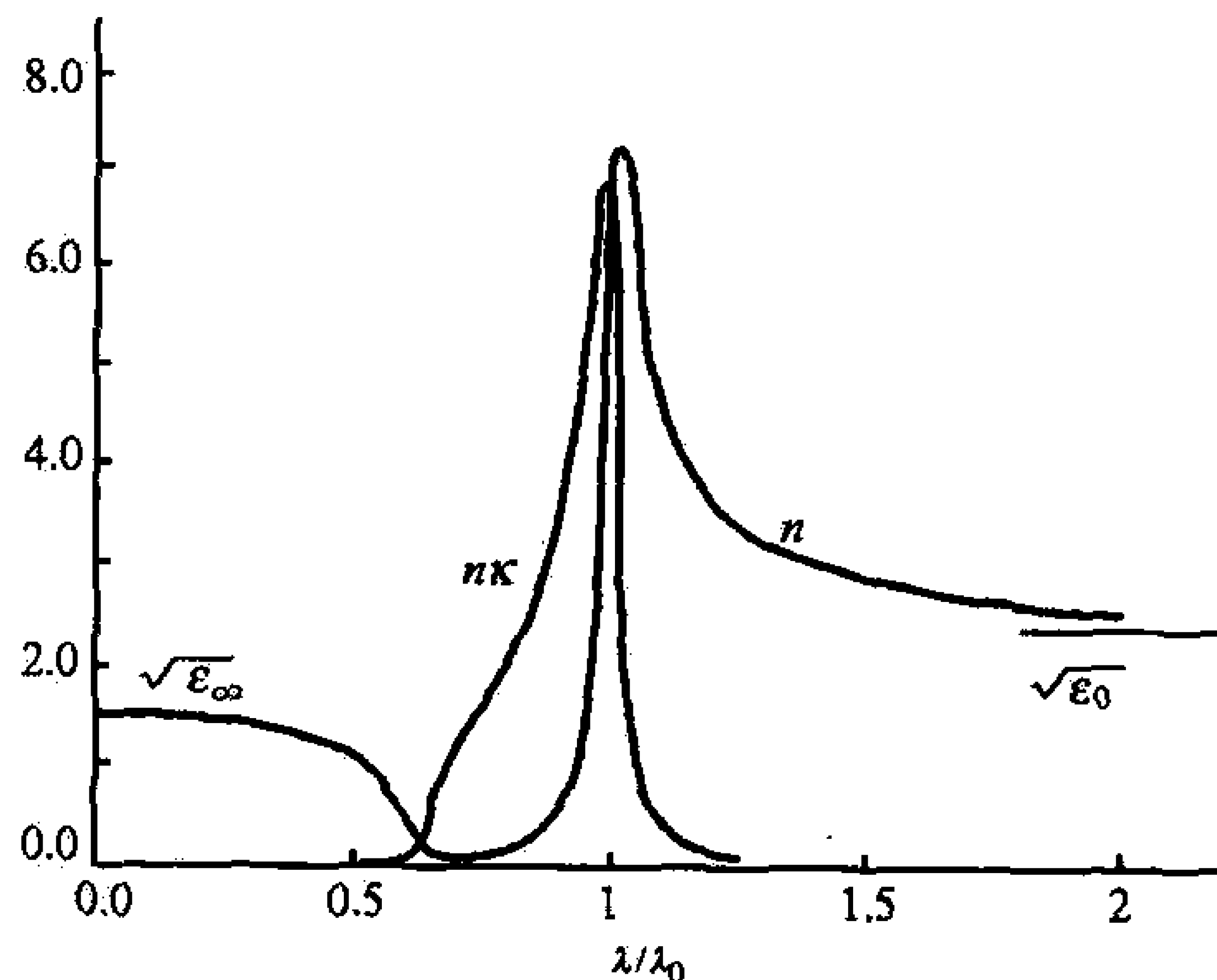


图 20　NaCl 的光学常数($\gamma/\omega_0=0.045$)

以 $\bar{n}=n(1+i\kappa)$ 取代(10.2)式中的折射率,可得以光学常数表示的反射率为

$$R=\frac{(n-1)^2+n^2\kappa^2}{(n+1)^2+n^2\kappa^2}. \tag{10.11}$$

图 19(c)中的叉点代表当采用 $\gamma/\omega_0=0.045$ 值时用此式对 NaCl 计算的 R 值.它与实验曲线总的一致性是相当满意的;但在紧靠峰的短波一侧理论值太高,同时不能给出第二个最大值,而这个第二最大值在图 19 的所有实验曲线中都是非常清晰的.

从图 19 明显看出发生最大反射的频率 ω_m 与色散频率 ω_0(=理论反射带的长波端)不一致.在色散公式(10.6)基础上,哈夫洛克(T. H. Havelock)[①]利用光学常数证明如果 γ/ω_0 很小,比值 ω_m/ω_0 近似与阻尼常数 γ 无关,并由下式给出:

---

① T. H. Havelock, *Proc. Roy. Soc.* A, **105**, 488 (1924).

$$\frac{\omega_m}{\omega_0}=\left(1+\frac{\varepsilon_0-\varepsilon_\infty}{6\varepsilon-4}\right)^{\frac{1}{2}}=\frac{\lambda_0}{\lambda_m}\quad\left(\lambda_0=\frac{2\pi c}{\omega_0},\quad\lambda_m=\frac{2\pi c}{\omega_m}\right).\tag{10.12}$$

在理想条件下，观测的剩余射线频率应等于 ω_m. 表 21 中收集了若干晶体的剩余射线波长的观测值 λ_m. 它右边一行是以表 17 所引的 ε_0，ε_∞ 的值用哈夫洛克公式所计算的相应的 λ_0 值. 它和最右一行给出的 λ_0 的直接观测值的相符程度总的讲是非常令人满意的. 唯一大的偏离发生在 TlCl 的情形，在这种情形中转变因子与 1 相差很大；估计哈夫洛克的公式不再是一个好的近似.

表 21　从剩余射线确定 λ_0

	$\lambda_m/\mu m$①	$\lambda_0/\mu m$ (据(10.12)式)	$\lambda_0/\mu m$ (测量值见表 17)
NaCl	52	60	61.1
KCl	63.4	72	70.7
KBr	82.6	92	88.3
KI	74.0	103	102
RbCl	74.0	85	84.8
TlCl	91.5	129	117
TlBr	117	162	..
ZnS	30.9	33	33
AgCl	81.5	97	..
AgBr	112.7	131	..

除了将剩余射线频率转变为色散频率所包含的复杂性以外，剩余射线频率还往往与最大反射比频率 ω_m 相差很大. 由于反射最大值相当平坦的性质(见图 19)，已发现入射光束的光谱分布和水汽的吸收都会改变剩余射线的平均频率. 更合意的确定色散频率的方法是透射实验. 但这种实验更难作，因为 ω_0 附近的强吸收要求采用极薄的晶体样品，巴恩斯(R. B. Barnes)和切尔尼(M. Czerny)②利用厚度为 0.1～1.0 μm 的蒸发膜在 NaCl 和 KCl 晶体的整个吸收区首次成功地进行了精密的透射实验. 我们将看到，对于足够薄的样品，这种实验的结果直接给出 ω_0 值.

为了得到透射系数的表达式，让我们考虑一个给定频率 ω 的线偏振光正入射到厚度为 d 的一个平板上. 如果 x 是入射方向，则电场的标量大小(按 $e^{-i\omega t}$ 变化的部分)可以写成

① 取自 C. Schaeffer, F. Matossi, *Das Ultrarote Spektrum*, p. 306 (Springer, Berlin, 1930).

② R. B. Barnes, M. Czerny, *Zest. f. Phys.* **72**, 447 (1931).

$$\left.\begin{array}{ll}\text{入射前} & (A\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega x/c}+B\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega x/c})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t},\\ \text{平板内} & (C\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega\bar{n}x/c}+D\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega\bar{n}x/c})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t},\\ \text{出射后} & E\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega(x/c-t)}.\end{array}\right\}\tag{10.13}$$

由于平板两个界面的反射，在入射边和平板内部都有一部分光波沿负 x 方向传播，但在远方出射的只有沿 x 方向的波. 相应的磁场由(10.14)式给出(参见(8.21)式，其中 k 现在应为$(\omega/c)\times$折射率，即平板外为 ω/c，板内为 $\omega\bar{n}/c$)：

$$\left.\begin{array}{ll}\text{入射前} & (A\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega x/c}+B\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega x/c})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t},\\ \text{平板内} & \bar{n}(C\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega\bar{n}x/c}+D\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega\bar{n}x/c})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t},\\ \text{出射后} & E\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega[(x/c)-t]}.\end{array}\right\}\tag{10.14}$$

在两个界面处电场和磁场都应是连续的，由此给出系数为 A,B,C,D,E 的四个线性齐次方程，从而可以很容易得到

$$\frac{E}{A}=\frac{4\bar{n}}{(1+\bar{n})^2\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega\bar{n}d/c}-(1-\bar{n})^2\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega\bar{n}d/c}}.\tag{10.15}$$

对于满足 $2\pi d\ll\lambda=2\pi c/\omega$ 的极薄平板，我们可以把分母中的指数函数展开：

$$\frac{E}{A}=\frac{1}{1-(\mathrm{i}\omega d/2c)(1+\bar{n}^2)+\cdots}.\tag{10.16}$$

辐射强度正比于电场(或磁场)的平方；因此定义为出射与入射辐射强度之比的透射系数，即

$$D=\left|\frac{E}{A}\right|^2=\frac{1}{1+(\mathrm{i}\omega d/2c)(\bar{n}^{*2}-\bar{n}^2)+\cdots}.\tag{10.17}$$

所以对极薄平板最小透射发生在使

$$\mathrm{i}\omega(\bar{n}^{*2}-\bar{n}^2)=\mathrm{i}\omega(\varepsilon^*-\varepsilon)$$

取最大值的频率. 将(10.6)式给出的 ε 值代入后，最大值条件变为

$$0=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\omega}\frac{\omega^2}{[\omega_0^2-\omega^2]^2+\gamma^2\omega^2}=\frac{2\omega(\omega_0^2+\omega^2)(\omega_0^2-\omega^2)}{\{[\omega_0^2-\omega^2]^2+\gamma^2\omega^2\}^2},\tag{10.18}$$

其解显然为 $\omega=\omega_0$，表明当 $d\to0$ 时，最小透射正好发生在色散频率. 对于厚度在 0.1～1.0 μm 数量级的薄膜，实验上发现透射最小不再随厚度明显变化，即直接给出 ω_0 值.

图 21 给出由巴恩斯和切尔尼[①]对各种厚度 NaCl 薄膜所得的透射曲线. 表 17 中引用的 ω_0 值是由巴恩斯[②]和帕罗迪(M. Parodi)[③]的透射实验得到的.

如图 19 和图 21 所示，透射和反射揭示的都是 ω_0 近邻的二级变化，这在色散

① R. B. Barnes, M. Czerny, *Zest. f. Phys.* **72**, 447 (1931).

② R. B. Barnes, *Zeit. f. Phys.* **75**, 723 (1932).

③ M. Parodi, *C. R. Acad. Sci.* (Paris), **204**, 1111, 1636; **205**, 906, 1224 (1937); **206**, 1717 (1938).

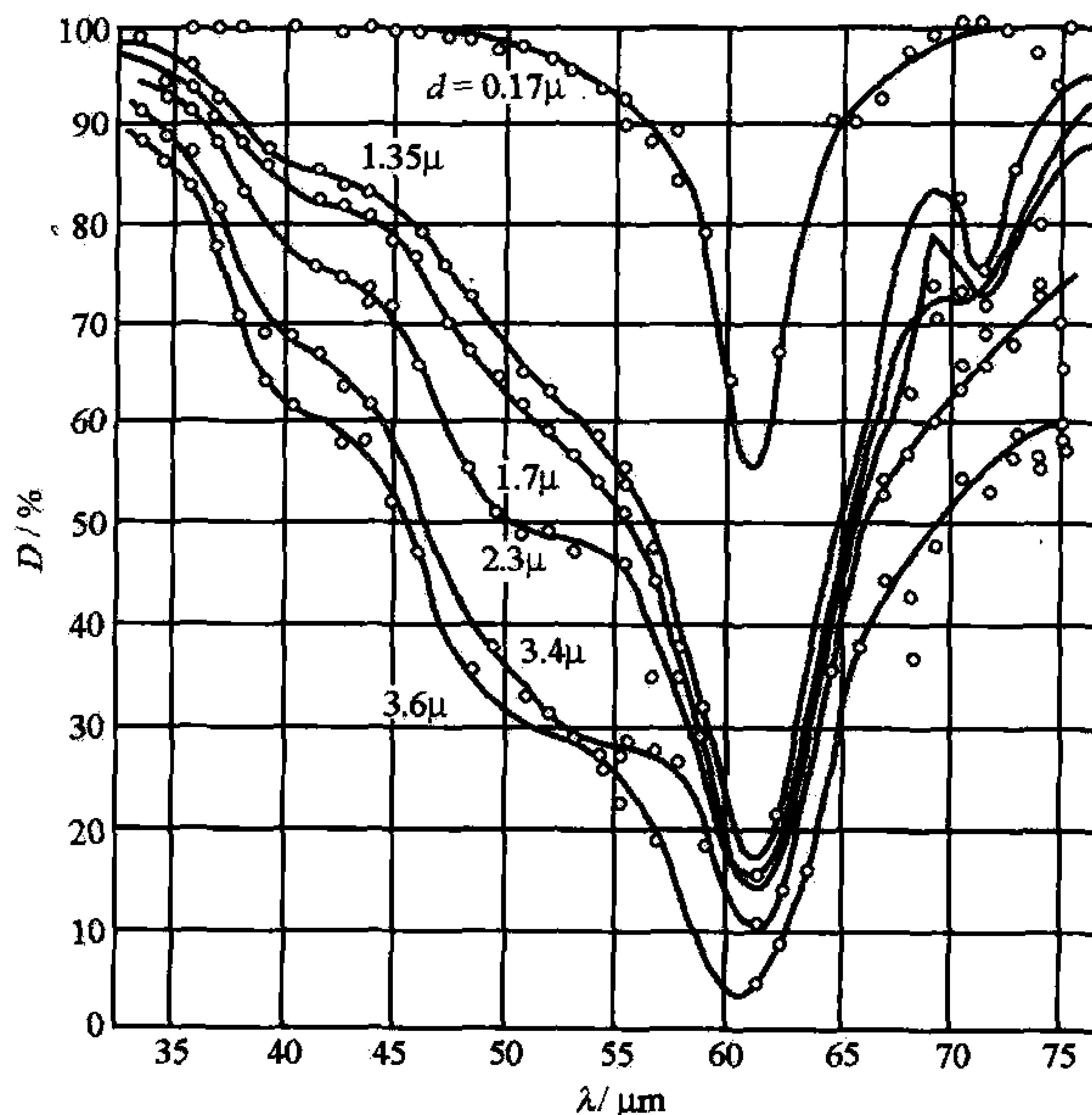


图 21 各种厚度 NaCl 薄膜的透射曲线(巴恩斯和切尔尼)

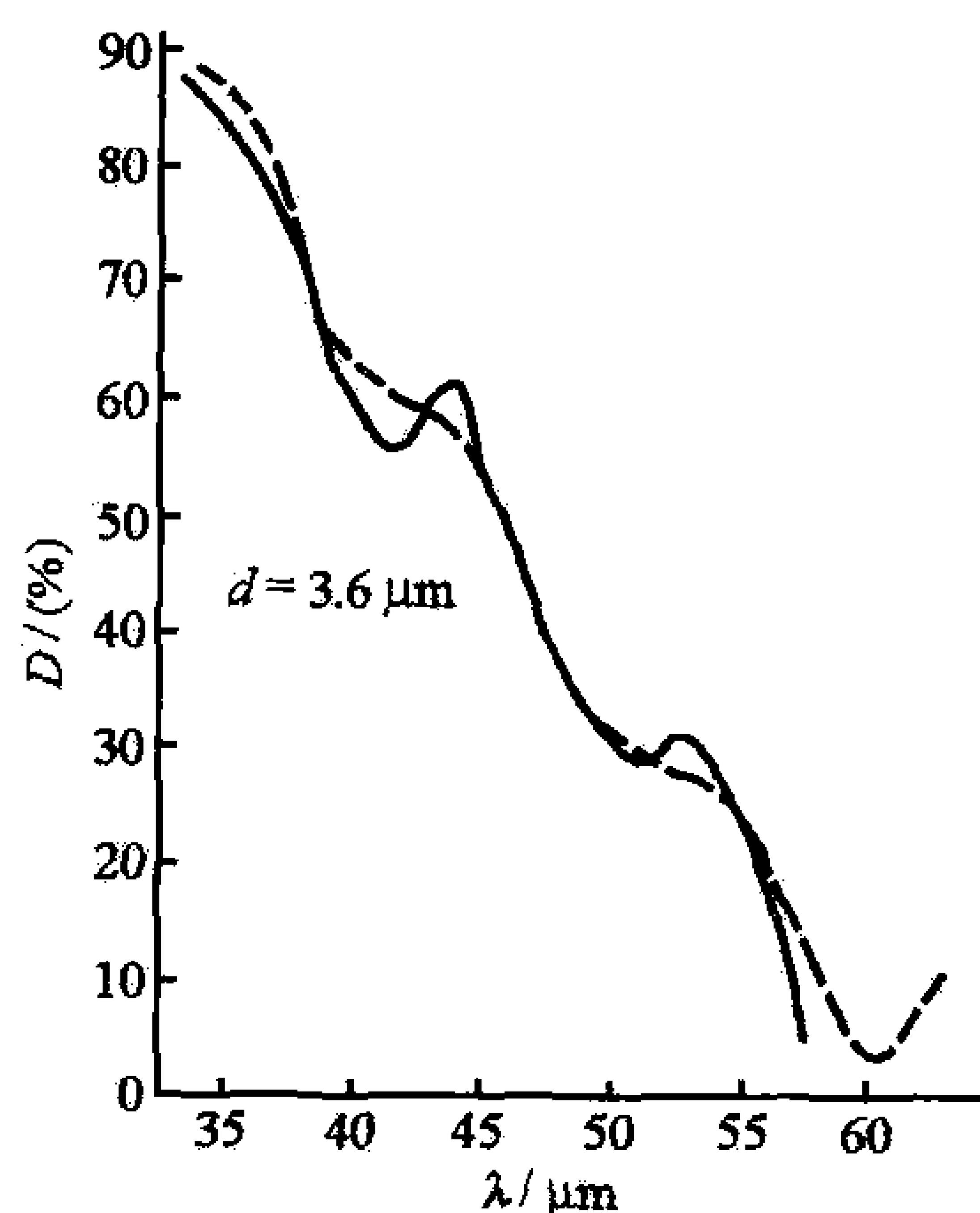


图 22

虚线与图 21 相同;干涉校正后为实线.

公式(10.6)中是不存在的.但透射曲线的变化中有一部分只是表观的;即被证明是由于当有限厚度 d 起作用时按照(10.17)式而发生的干涉效应.例如,曲线的长波长一侧的巨大变化就属于这种情形;但在短波一侧的不规则性是相应于真正的光学常数二级变化.如图 22 所示,当实验中所用的有效狭缝宽度效应被校正后,这些二级变化在透射中表现为真正的最小值.色散中类似的二级结构在巴恩斯[①]观测的所有卤化碱中以及帕罗迪[②]和托尔克斯多夫(S. Tolksdorf)[③]观测的许多氧化物中都观察到了,在氧化物中对 MgO 特别由斯特朗(J. Strong),福克(J. Fock)以及巴恩斯、布拉顿(R. Brattain),赛茨和威尔莫特(J. C.

① R. B. Barnes, *Zeit. f. Phys.* **75**, 723 (1932).

② M. Parodi, *C. R. Acad. Sci.* (Paris), **204**, 1111, 1636; **205**, 906, 1224 (1937); **206**, 1717 (1938).

③ S. Tolksdorf, *Zeit. f. Phys. Chem.* **132**, 161 (1928).

Wilmot)[①]作了精细的实验. 他们的实验证明在主极小(~17.3 μm)的长波一侧(~24 μm)存在着一个很强的二级透射极小. 在 NaCl 和 KCl 中卡特赖特 (C. H. Cartwright) 和切尔尼[②]也在 λ_0 的长波一侧观察到光学常数 $n\kappa$ 的极大值,虽不十分明显,但决不会是误认. 巴恩斯及其合作者[③]进一步报道当分辨率提高时,MgO 的透射曲线出现许多细峰(将近 40 个);但他们的结果未被其他研究者证实.

除了上述对色散公式(10.6)的特有的偏离以外,切尔尼和门采尔(A. Mentzel)[④]还观察到 $n\kappa$ 的值在远离 λ_0 的短波区域的某处开始以比色散公式(10.6)所预言的快得多的速度下降.

表 22 CO_3^{--} 的内振动[⑤] (单位为 μm)

NaCl. $MgCO_3$. Na_2CO_3	6.82	11.46	14.14
$MgCO_3$ (单轴)	6.69	11.25	13.78
$CaCO_3$ (单轴)	6.56	11.38	14.16
$MnCO_3$ (单轴)	6.76	11.38	14.04
$FeCO_3$ (单轴)	6.77	11.53	13.54
$ZnCO_3$ (单轴)	6.78	11.44	18.92
$(Ca,Mg)CO_3$ (单轴)	6.90	11.45	14.70
$CaCO_3$ (双轴)	6.64	11.54	14.40
$SrCO_3$ (双轴)	6.78	11.62	14.28
$BaCO_3$ (双轴)	6.85	11.61	14.48
$PbCO_3$ (双轴)	7.06	12.00	14.92 和 15.2
Na_2CO_3 (双轴)	7.00	12.48	14.65

由(10.6)式只是为了以最简单的方式描写能量吸收而设计的特定公式,这些细节上的偏差应当是不奇怪的. 当我们把晶格振动模之间的耦合计入在内而更恰当地发展色散理论时,我们将看到在色散频率附近出现光学常数的二级结构不过是预料之中的. 但由于所需的计算工作量太大,迄今尚未得到可与实验作定量比较的满意的理论结果.

在更复杂晶体中主要的区别在于存在若干色散频率以及晶体各向异性导致的对极化的某种依赖. 在化学化合物中,元胞中一些粒子可能形成化学自由基如 CO_3^{--}, SO_3^{--}, 等等;这些粒子间的相互束缚比它们受晶格的束缚更紧密. 因而晶

① J. Strong, *Phys. Rev.* **37**, 72; **38**, 1565 (1931); J. Fock, *Zeit. f. Phys.* **90**, 44 (1934); R. B. Barnes, R. Brattain, F. Seitz, *Phys. Rev.* **48**, 582 (1935); J. C. Wilmot, *Proc. Phys. Soc.* **63**, 389 (1950).

② C. H. Cartwright, M. Czerny, *Zeit. f. Phys.* **90**, 7, 457 (1934).

③ R. B. Barnes, R. Brattain, F. Seitz, *Phys. Rev.* **48**, 582 (1935).

④ M. Czerny, *Zeit. f. Phys.* **65**, 600 (1930); A. Mentzel, 同前, **88**, 178 (1934).

⑤ 取自 C. Schaeffer, F. Matossi, *Das Ultrarote Spektrum*, Table 54 (Springer, Berlin, 1930).

格振动的一些分支实际上退化为自由基内的内振动；相应于这些振动的吸收线常常甚至在溶解时仍能出现. 另一方面，晶格型的振动是由于自由基与金属离子间的相对运动；其相应的吸收线在晶格结构破坏时即消失. 由于化学自由基内的束缚更强，其相应的吸收线存在于晶格型振动吸收线的长波一侧，而且很容易由其特征频率而鉴别出来，这些特征频率不大受晶格束缚的影响. 表 22 中给出主要描述各种晶体中 CO_3^- 自由基内振动的三个反射极大值；可以看出这些值在不同晶体中的差别相对来说是不大的.

第三章　弹性与稳定性

11　均匀形变与弹性常数

如果晶格发生形变后仍保持完整晶格结构，则这种形变是**均匀**的.

均匀形变可由以下方式造成. 首先将晶格中所有粒子的坐标作线性齐次变换：即，原先位于 x 的粒子移到 x'，这里

$$x'_\alpha = x_\alpha + \sum_\beta u_{\alpha\beta} x_\beta \quad (\alpha,\beta = 1,2,3), \tag{11.1}$$

$u_{\alpha\beta}$是常数，我们将称之为形变参数. 上述形式的线性变换中是以第二项代表粒子从 x 至 x' 的位移. 如果晶格是复式的，其中每个元胞中的 n 个粒子记为

$$k = 1,2,\cdots,n,$$

我们可以进而令每种类型的所有粒子位移一相同矢量 $\boldsymbol{u}(k)$. 这样粒子$\binom{l}{k}$(第 l 个元胞中第 k 个粒子)的总位移就是

$$u_\alpha\binom{l}{k} = u_\alpha(k) + \sum_\beta u_{\alpha\beta} x_\beta\binom{l}{k}, \tag{11.2}$$

式中 $\boldsymbol{x}\binom{l}{k}$是$\binom{l}{k}$的起始位置矢量. 显然 $\boldsymbol{x}\binom{l}{k}$可分解如下：

$$\boldsymbol{x}\binom{l}{k} = \boldsymbol{x}(l) + \boldsymbol{x}(k), \tag{11.3}$$

这里 $\boldsymbol{x}(l)$是简单布拉维格子矢量：

$$\boldsymbol{x}(l) = l^1\boldsymbol{a}_1 + l^2\boldsymbol{a}_2 + l^3\boldsymbol{a}_3, \tag{11.4}$$

而 $\boldsymbol{x}(k)$是第 0 个元胞($l=0$)中第 k 个粒子的位移矢量. 分解式(11.3)在下面将是有用的.

因此一个复式格子的一般均匀形变的特征即由 n 个矢量 $\boldsymbol{u}(k)$ 和张量 $u_{\alpha\beta}$ 表征. 我们感兴趣的是矢量 $\boldsymbol{u}(k)$比原子间距离小，且(无量纲的)张量分量 $u_{\alpha\beta}<1$ 的情形. 下面马上会看到在这种情形中能量密度可表示为一个泰勒展开式，而弹性性质完全由二次项所确定.

我们将假定晶格粒子以中心力相互作用(普遍情形将在第二篇中考虑). 把两粒子间的势能看做其间距离平方的函数在数学上是比较简单的；这种势函数将记

为 $\psi(r^2)$，而 $\phi(r)$ 仍如先前一样代表作为距离 r 的函数的势能. 考虑两个粒子的位移使其相对位置矢量从 $\boldsymbol{x}$ 变为 $\boldsymbol{x}+\Delta\boldsymbol{x}$；它们之间距离平方的变化则为

$$|\boldsymbol{x}+\Delta\boldsymbol{x}|^2-|\boldsymbol{x}|^2=2\sum_\alpha x_\alpha\Delta x_\alpha+\sum_\alpha(\Delta x_\alpha)^2.$$

当 $\Delta\boldsymbol{x}\ll\boldsymbol{x}$ 时，相应的势能变化可以表示为 $\Delta\boldsymbol{x}$ 诸分量的递升幂次的泰勒级数

$$\psi'(|\boldsymbol{x}|^2)\left[2\sum_\alpha x_\alpha\Delta x_\alpha+\sum_\alpha(\Delta x_\alpha)^2\right]+2\psi''(|\boldsymbol{x}|^2)\left[\sum_\alpha x_\alpha\Delta x_\alpha\right]^2. \tag{11.5}$$

对于目前的讨论，三次及更高次幂可以略去.

因为晶格结构在均匀形变后保持完整，所以晶格中所有元胞是相互等价的. 从而单位元胞的能量变化可以直接计算；即考虑 $\binom{0}{k}$ 与所有其他晶格粒子间势能的变化，然后对零元胞中所有 $\binom{0}{k}$ 求和. 因而当 $\binom{l'}{k'}$ 相对于 $\binom{0}{k}$ 的位置矢量从

$$\boldsymbol{x}\binom{l'}{k'}-\boldsymbol{x}\binom{0}{k}$$

变为

$$\boldsymbol{x}\binom{l'}{k'}-\boldsymbol{x}\binom{0}{k}+\boldsymbol{u}\binom{l'}{k'}-\boldsymbol{u}\binom{0}{k}$$

时，我们很容易由(11.5)式得到单位元胞中相应能量的变化为

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}\sum_k\sum_{l',k'}\Bigg\{&\psi'_{kk'}\left(\left|\boldsymbol{x}\binom{l'}{k'}-\boldsymbol{x}\binom{0}{k}\right|^2\right)\\&\times\left[2\sum_\alpha\left(x_\alpha\binom{l'}{k'}-x_\alpha\binom{0}{k}\right)\left(u_\alpha\binom{l'}{k'}-u_\alpha\binom{0}{k}\right)+\sum_\alpha\left(u_\alpha\binom{l'}{k'}-u_\alpha\binom{0}{k}\right)^2\right]\\&+2\psi''_{kk'}\left(\left|\boldsymbol{x}\binom{l'}{k'}-\boldsymbol{x}\binom{0}{k}\right|^2\right)\left[\sum_\alpha\left(x_\alpha\binom{l'}{k'}-x_\alpha\binom{0}{k}\right)\left(u_\alpha\binom{l'}{k'}-u_\alpha\binom{0}{k}\right)\right]^2\Bigg\},\end{aligned} \tag{11.6}$$

式中 $\psi_{kk'}$ 表示 k 类和 k' 类粒子间的势函数. 如果我们理解当宗量为零时 ψ 函数也为零的话，那么在对 $\binom{l'}{k'}$ 求和时就不需要特别把 $\binom{l'}{k'}=\binom{0}{k}$ 的情形（它显然是没有意义的）排除在外，加入因子 1/2 是考虑到 $\binom{l'}{k'}$ 和 $\binom{0}{k}$ 间的相互作用能应被认为是由它们分享的.

根据(11.2)式，对均匀形变有

$$u_\alpha\binom{l'}{k'}-u_\alpha\binom{0}{k}=u_\alpha(k')-u_\alpha(k)+\sum_\beta u_{\alpha\beta}x_\beta\binom{l'}{k'k}, \tag{11.7}$$

其中为简化而利用简写

$$\boldsymbol{x}\binom{l'}{k'k}=\boldsymbol{x}\binom{l'}{k'}-\boldsymbol{x}\binom{0}{k}. \tag{11.8}$$

把(11.7)式代入(11.6)式并求出各项中的乘积,我们发现形变造成的能量密度 u 可写成

$$
\begin{aligned}
u = \frac{1}{v_a}\Big\{&-2\sum_{k,\alpha}\Big(u_\alpha(k)+\sum_\beta u_\beta(k)u_{\beta\alpha}\Big)\sum_{l',k'}[\psi' x_\alpha]_{x\binom{l'}{k'k}} \\
&+\sum_{\alpha,\beta}\Big(u_{\alpha\beta}+\frac{1}{2}\sum_\gamma u_{\gamma\alpha}u_{\gamma\beta}\Big)\sum_{l',k',k}[\psi' x_\alpha x_\beta]_{x\binom{l'}{k'k}} \\
&+\sum_{k,\alpha}\sum_{k',\beta}u_\alpha(k)u_\beta(k')\Big(\delta_{kk'}\delta_{\alpha\beta}\sum_{l',k''}[\psi']_{x\binom{l'}{k''k}} \\
&-\delta_{\alpha\beta}\sum_{l'}[\psi']_{x\binom{l'}{k'k}}+2\delta_{kk'}\sum_{l',k''}[\psi'' x_\alpha x_\beta]_{x\binom{l'}{k''k}}-2\sum_{l'}[\psi'' x_\alpha x_\beta]_{x\binom{l'}{k'k}}\Big) \\
&-4\sum_{k,\alpha}\sum_{\beta,\gamma}u_\alpha(k)u_{\beta\gamma}\sum_{l',k'}[\psi'' x_\alpha x_\beta x_\gamma]_{x\binom{l'}{k'k}} \\
&+\sum_{\alpha,\beta,\gamma,\lambda}u_{\alpha\gamma}u_{\beta\lambda}\sum_{l',k',k}[\psi'' x_\alpha x_\gamma x_\beta x_\lambda]_{x\binom{l'}{k'k}}\Big\},
\end{aligned}
\tag{11.9}
$$

式中单位元胞的能量已乘以 $1/v_a$ 从而给出能量密度.各方括号内函数的宗量都注明在括号的右下角;同时如果注明的宗量表示 k 类和 k' 类粒子间的相对位置矢量,如 $x\binom{l'}{k'k}$,则 ψ 即表示 $\psi_{kk'}$.

初看起来并不能十分明显地看出(11.9)式是将(11.7)式代入(11.6)式的结果;我们的经验表明仔细证明这个结果是一个有用的练习.这里要注意下列诸求和式特定的对称性:

$$
\left.
\begin{array}{lll}
\text{(a)} & \sum_{l'}[\psi']_{x\binom{l'}{k'k}} & \text{对称;} \\
\text{(b)} & \sum_{l'}[\psi' x_\alpha]_{x\binom{l'}{k'k}} & \text{反对称;} \\
\text{(c)} & \sum_{l'}[\psi' x_\alpha x_\beta]_{x\binom{l'}{k'k}} & \text{对称;} \\
\text{(d)} & \sum_{l'}[\psi'' x_\alpha x_\beta]_{x\binom{l'}{k'k}} & \text{对称;} \\
\text{(e)} & \sum_{l'}[\psi'' x_\alpha x_\beta x_\gamma]_{x\binom{l'}{k'k}} & \text{反对称;} \\
\text{(f)} & \sum_{l'}[\psi'' x_\alpha x_\gamma x_\beta x_\lambda]_{x\binom{l'}{k'k}} & \text{对称.}
\end{array}
\right\}
\tag{11.10}
$$

以(11.10)(b)式为例,它可以更明确地写成

$$
\begin{aligned}
\sum_{l'}[\psi' x_\alpha]_{x\binom{l'}{k'k}} = &\sum_{l'}\psi'(|\,x(l')+x(k')-x(k)\,|^2) \\
&\times\{x_\alpha(l')+x_\alpha(k')-x_\alpha(k)\},
\end{aligned}
\tag{11.11}
$$

其中已按(11.8)式把矢量分为两项,即 $x\binom{l'}{k'k}=x\binom{l'}{k'}-x\binom{0}{k}$. 显然上式右方求和中的 $x(l')$ 可以用 $-x(l')$ 代之,因为当 l' 取所有整数值时,$-x(l')$ 与 $x(l')$ 完全一

样地历经简单布拉维格子的所有点. 这样我们有

$$\sum_{l'}[\psi' x_\alpha]_{x\binom{l'}{k'k}}$$

$$=\sum_{l'}\psi'(|-x(l')+x(k')-x(k)|^2)\{-x_\alpha(l')+x_\alpha(k')-x_\alpha(k)\}$$

$$=-\sum_{l'}\psi'(|x(l')+x(k)-x(k')|^2)\{x_\alpha(l')+x_\alpha(k)-x_\alpha(k')\}.$$

(11.12)

除负号以外，等式右方与(11.11)式相同，只是 k 和 k' 相互交换了位置；因此求和式(11.10)(b)对 k 和 k' 是反对称的. 对(11.10)式中所有求和都可利用同样的方法讨论；其结果是显然的：一个求和式对 k 和 k' 是对称或反对称的，取决于求和式中出现的 x 因子数目是偶数还是奇数. (11.10)式中指明了求和的对称性；在写出(11.9)式时已考虑了这些对称性.

如果晶格在初始时处于平衡态，则相应的能量密度取极小值；那么(11.9)式中关于 $u(k)$ 和 $u_{\alpha\beta}$ 的线性项必为零. 因而一定有

$$\sum_{l',k'}[\psi' x_\alpha]_{x\binom{l'}{k'k}}=0, \tag{11.13}$$

$$\sum_{l',k',k}[\psi' x_\alpha x_\beta]_{x\binom{l'}{k'k}}=0. \tag{11.14}$$

这两个式子即不受外力的晶格的平衡条件. 由(11.10)(b)式(对 k 和 k')的反对称性可知，如将(11.13)式右方对所有的 k 值求和，结果恒为零. 这表明对于一个给定的 α，(11.13)式的 n 个方程只有 $(n-1)$ 个是相互独立的，从而(11.13)式总共给出 $3(n-1)$ 个独立方程. 对于一个形状和大小给定的晶格元胞，这些方程确定其中 n 个粒子的相对位置. 鉴于(11.14)式对于 α 和 β 的对称性，它给出 6 个独立的方程，这恰好足够来确定元胞的形状和大小；因为一个元胞可由 6 个参数来规定，比如三个边长和它们之间的三个夹角.

利用平衡条件，可以把能量密度写为

$$u=\frac{1}{2}\sum_{k,\alpha}\sum_{k',\beta}\begin{Bmatrix}kk'\\ \alpha\beta\end{Bmatrix}u_\alpha(k)u_\beta(k')$$

$$+\sum_{k,\alpha}\sum_{\beta,\gamma}\begin{Bmatrix}k\\ \alpha\end{Bmatrix},\beta\gamma\Big\}u_\alpha(k)u_{\beta\gamma}+\frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta,\gamma,\lambda}\{\alpha\gamma\beta\lambda\}u_{\alpha\gamma}u_{\beta\lambda}, \tag{11.15}$$

式中为简洁而把系数写成括号形式. 各个括号的定义为

$$\begin{Bmatrix}kk'\\ \alpha\beta\end{Bmatrix}=\frac{2}{v_a}\Big\{\delta_{\alpha\beta}\delta_{kk'}\sum_{l',k''}[\psi']_{x\binom{l'}{k''k}}-\delta_{\alpha\beta}\sum_{l'}[\psi']_{x\binom{l'}{k'k}}$$

$$+2\delta_{kk'}\sum_{l',k''}[\psi'' x_\alpha x_\beta]_{x\binom{l'}{k''k}}-2\sum_{l'}[\psi'' x_\alpha x_\beta]_{x\binom{l'}{k'k}}, \tag{11.16}$$

$$\left\{\begin{matrix}k\\ \alpha\end{matrix},\beta\gamma\right\}=-\frac{4}{v_a}\sum_{l',k'}[\psi''x_\alpha x_\beta x_\gamma]_{x\binom{l'}{k'k}},\tag{11.17}$$

$$\{\alpha\gamma\beta\lambda\}=\frac{2}{v_a}\sum_{l',k',k}[\psi''x_\alpha x_\beta x_\gamma x_\lambda]_{x\binom{l'}{k'k}}.\tag{11.18}$$

这些括号具有某些显然的对称关系和等同性.(11.16)式右方第一项和第三项明显地对 k 和 k' 是对称的,其第二项和第四项也具有同样的对称性;这是(11.10)式相应的求和式的对称特性的直接结果.又因为(11.16)式中每一项对笛卡儿坐标指标 α 和 β 也显然是对称的,我们就得到了对 k,k' 和 α,β 的双重对称性:

$$\left\{\begin{matrix}kk'\\ \alpha\beta\end{matrix}\right\}=\left\{\begin{matrix}k'k\\ \alpha\beta\end{matrix}\right\}=\left\{\begin{matrix}kk'\\ \beta\alpha\end{matrix}\right\}.\tag{11.19}$$

当把(11.16)式对所有 k' 值求和时,我们发现其右方第一项被第二项抵消,第三项被第四项抵消.这样就得到恒等式

$$\sum_{k'}\left\{\begin{matrix}kk'\\ \alpha\beta\end{matrix}\right\}\equiv 0.\tag{11.20}$$

(11.19)式的对称关系把这种类型的独立系数的最大数目减少到 $3n(n+1)$ 个.(11.20)式又给出 $6n$ 个独立的恒等式,从而进一步把这个数目减少到 $3n(n-1)$.

根据(11.17)式的定义,显然

$$\left\{\begin{matrix}k\\ \alpha\end{matrix},\beta\gamma\right\}\text{对所有的笛卡儿坐标指标是完全对称的.}\tag{11.21}$$

而且直接由求和式(11.10)(e)的反对称性可知

$$\sum_{k}\left\{\begin{matrix}k\\ \alpha\end{matrix},\beta\gamma\right\}=\frac{-4}{v_a}\sum_{k,k'}\sum_{l'}[\psi''x_\alpha x_\beta x_\gamma]_{x\binom{l'}{k'k}}\equiv 0.\tag{11.22}$$

符合(11.21)式的独立系数的数目为 $10n$;(11.22)式的 10 个独立等式又把这个数目减少到 $10(n-1)$.

根据(11.8)式的定义直接得到:

$$\{\alpha\gamma\beta\lambda\}\text{ 对所有四个笛卡儿坐标指标是完全对称的.}\tag{11.23}$$

这个要求使系数中只剩下 15 个相互独立的.

由于(11.15)式中所有系数对于笛卡儿坐标指标 $\alpha,\beta,\cdots$ 的对称性,显然能量密度仅依赖于对称参数

$$u_{\alpha\beta}+u_{\beta\alpha},$$

因此我们依照沃伊特(W. Voigt)[①]的方式将 $u_{\alpha\beta}$ 代之以

$$s_\rho=\begin{cases}u_{\alpha\beta}+u_{\beta\alpha}, & \beta\neq\alpha,\\ u_{\alpha\beta}, & \beta=\alpha,\end{cases}\tag{11.24}$$

① W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik* (Teubner, Berlin, 1910).

式中 $\rho=1,2,\cdots,6$ 与张量指标 α,β 的关系如下：

$$\left.\begin{array}{ccccccc}\rho & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6, \\ (\alpha,\beta) & 11 & 22 & 33 & 23(32) & 31(13) & 12(21).\end{array}\right\} \tag{11.25}$$

我们可以把能量密度(11.15)式以 s_ρ 表示为

$$\begin{aligned} u = & \frac{1}{2}\sum_{k,\alpha}\sum_{k',\beta}\begin{Bmatrix}kk' \\ \alpha\beta\end{Bmatrix}u_\alpha(k)u_\beta(k') \\ & + \sum_{k,\alpha}\sum_{\rho}\begin{Bmatrix}k \\ \alpha\end{Bmatrix},\rho\Big\}u_\alpha(k)s_\rho + \frac{1}{2}\sum_{\rho\sigma}\{\rho\sigma\}s_\rho s_\sigma, \end{aligned} \tag{11.26}$$

式中括号的含义与前面一样，只是按照(11.25)式把张量指标直接改写为沃伊特指标.

我们记得，分量 s_ρ 描述(11.1)式所表述的那类形变. 它们就是经典弹性理论中的弹性应变. 在一级近似下(见下文)，它们指明了一个晶格元胞以及一块宏观样品的大小与形状.

从(11.20)和(11.22)式的恒等式可知，如果对所有矢量 $\boldsymbol{u}(k)$ 加上一任意矢量，能量密度(11.26)式不受影响，这表明能量密度只依赖于矢量 $\boldsymbol{u}(k)$ 间的差值；这些差值代表晶格中不同类型原子的布拉维子格子间的相对移动. 这些移动是微观数量级的，并不影响样品的宏观尺度. 因此我们可以把分别由于 $\boldsymbol{u}(k)$ 和 s_ρ 引起的形变称为内应变和外应变；如前所述，外应变即弹性应变.

在能量密度中，内应变和外应变通过包含了它们乘积的项而相互耦合. 因而当一个固体发生弹性形变时，一般也会引入某种内应变；所形成的内应变恰使能量密度对于给定的弹性应变分量 s_ρ 取极小值，$\boldsymbol{u}(k)$ 则由能量密度取稳定值的条件

$$0 = \frac{\partial u}{\partial u_\alpha(k)} = \sum_{k',\beta}\begin{Bmatrix}kk' \\ \alpha\beta\end{Bmatrix}u_\beta(k') + \sum_{\rho}\Big\{\begin{matrix}k \\ \alpha\end{matrix},\rho\Big\}s_\rho \tag{11.27}$$

所确定. 鉴于恒等式(11.20)和(11.22)，上式右方对所有 k 值求和结果为零；而且只有 $3(n-1)$ 个方程是相互独立的，从而方程的解是任意的，即对所有矢量 $\boldsymbol{u}(k)$ 可以加上一个任意矢量而不影响方程；换句话说，这些方程确定的只是不同矢量 $\boldsymbol{u}(k)$ 间的差值.

可以借助(11.27)式而从能量密度(11.26)式中消去内应变. 我们记得能量密度仅依赖于不同 $\boldsymbol{u}(k)$ 之间的差值，而(11.27)式只确定这些差值. 这样我们可以在(11.26)和(11.27)两式中令 $\boldsymbol{u}(1)=\boldsymbol{0}$，并用(11.27)式中相应于 $k=2,3,\cdots,n$ 的 $3(n-1)$ 个独立方程消去(11.26)式中的 $\boldsymbol{u}(k)$ $(k=2,3,\cdots,n)$，而并不失去普遍性. 当内应变消除时，能量密度变成一个 s_ρ 的二次式，它可以写成

$$u = \frac{1}{2}\sum_{\rho,\sigma}c_{\rho\sigma}s_\rho s_\sigma \quad (c_{\rho\sigma} = c_{\sigma\rho}). \tag{11.28}$$

现在这个结果与经典弹性理论中的应变能量函数严格可比；弹性应力 S_ρ 由能量密

度对弹性应变的微商给出：

$$S_\rho = \frac{\partial u}{\partial s_\rho} = \sum_\sigma c_{\rho\sigma} s_\sigma. \tag{11.29}$$

这就是普遍的**胡克定律**，即弹性应力是弹性应变的线性函数，$c_{\rho\sigma}$是弹性常数.

如果弹性应变恰恰不引入内应变，能量密度(11.26)式直接归结为

$$u = \frac{1}{2}\sum_{\rho,\sigma}\{\rho\sigma\} s_\rho s_\sigma \quad (\{\rho\sigma\} \to \{\alpha\beta\gamma\lambda\},\ \rho \to \alpha,\beta;\ \sigma \to \gamma,\lambda).$$

在这种特殊情形中，弹性常数就直接由(11.18)式所定义的括号给出：

$$c_{\rho\sigma} = c_{\sigma\rho} = \{\rho\sigma\} \quad (\{\rho\sigma\} \to \{\alpha\beta\gamma\lambda\},\ \rho \to \alpha,\beta;\ \sigma \to \gamma,\lambda). \tag{11.30}$$

前面已看到此类独立括号的最大数目为 15. 容易证明在这种情形中$\{\alpha\gamma\beta\lambda\}$对四个张量指标的全对称性导致(11.30)式的弹性常数间存在下列关系：

$$\left.\begin{matrix} c_{23} = c_{44}, & c_{31} = c_{55}, & c_{12} = c_{66} \\ c_{14} = c_{56}, & c_{25} = c_{64}, & c_{36} = c_{45} \end{matrix}\right\}. \tag{11.31}$$

它们被称为**柯西(Cauchy)关系式**. 由于 $c_{\rho\sigma}=c_{\sigma\rho}$，在普遍情形中有 21 个独立的弹性常数；当柯西关系式成立时，独立的弹性常数减至 15 个.

假如所有晶格粒子都可以组成等同的粒子对，且一个对中的两个粒子对于格点 P 形成反射镜像，则 P 叫做对称中心. 换言之，如对晶格施行关于 P 的反演操作，晶格保持不变. 如果在一个晶格中每个晶格粒子都处于对称中心位置，那么弹性形变就不会引起内应变. 让我们来考察(11.17)式所定义的系数$\left\{\begin{matrix}k\\ \alpha\end{matrix},\beta\gamma\right\}$. 因为$\begin{pmatrix}0\\ k\end{pmatrix}$是一个对称中心，格点$\begin{pmatrix}l'\\ k'\end{pmatrix}$可以组合成全同粒子对，对中两粒子对于$\begin{pmatrix}0\\ k\end{pmatrix}$的位置矢量$\boldsymbol{x}\begin{pmatrix}l'\\ k'k\end{pmatrix}$彼此相等而符号相反. 由于$\boldsymbol{x}\begin{pmatrix}l'\\ k'k\end{pmatrix}$的分量在求和式(11.17)中出现的次数为奇数，一个粒子对的贡献完全抵消，因而系数$\left\{\begin{matrix}k\\ \alpha\end{matrix},\beta\gamma\right\}$为零. 这样根据(11.27)式，内应变可写为零. 从物理上很容易理解这个结果. 非常明显，处于对称中心的一个粒子可能从所有其他粒子的总体不受到任何净作用力. 进而还很容易证明，当晶格受到外应变时，一个对称中心仍保持为对称中心(参见(11.1)式). 这表明在上述类型的晶格中一个纯外应变自动地使所有晶格粒子保持在平衡态；从而不发生内应变.

因此，如果晶格结构中每个晶格粒子都处于一个对称中心位置，且粒子间以中心力相互作用，则柯西关系式成立.

上述对弹性性质的处理不能应用于离子晶体，因为这时系数$\left\{\begin{matrix}kk'\\ \alpha\beta\end{matrix}\right\}$变成实际上不可确定的. 相应于离子间的库仑相互作用，我们有

$$\psi'_{kk'}(r^2) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r^2}\left(\frac{e_k e_{k'}}{r}\right) = -\frac{1}{2}\frac{e_k e_{k'}}{r^3}.$$

(11.16)式中第二项的值为

$$-\frac{2}{v_a}\delta_{\alpha\beta}\sum_{l'}[\psi']_{x\binom{l'}{k'k}} = \delta_{\alpha\beta}\frac{1}{v_a}\sum_{l'}\frac{e_k e_{k'}}{|x(l')+x(k)-x(k')|^3}.$$

对于大的 l'，与 $x(l')$ 相比我们可以忽略 $x(k')-x(k)$，并以积分代替求和：

$$\int \mathrm{d}l' = \frac{1}{v_a}\int \mathrm{d}x(l').$$

因此上述求和中属于 $|x(l')|R$ 远远大于晶格常数的那一部分可以近似为

$$\delta_{\alpha\beta}\frac{e_k e_{k'}}{v_a^2}\int_R^\infty \frac{\mathrm{d}x}{|x|^3} = \delta_{\alpha\beta}\frac{4\pi e_k e_{k'}}{v_a^2}\ln|x|\Big|_R^\infty,$$

该式是发散的. 同样我们发现(11.16)式中第四项在这种情形下当 $\alpha=\beta$ 时也是发散的，但符号与上面那一项相反. 所以系数 $\begin{Bmatrix}kk'\\\alpha\beta\end{Bmatrix}$ 的值完全是不确定的.

这种反常从物理上可以这样理解：$\begin{Bmatrix}kk'\\\alpha\beta\end{Bmatrix}$ 代表由所有 k' 离子在 β 方向的单位位移所引起的(单位体积内)施加在 k 离子上的力(α 分量). 按照麦克斯韦理论，k' 离子的位移导致一均匀的介电极化. 如果我们考虑一个有限样品，则极化会产生一表面电荷；表面电荷造成施力于 k 离子的宏观电场. 因而电场及所施的力在实质上都依赖于样品的形状. 在上面的处理中，我们心照不宣地假定了晶格是无限延伸的；换言之，我们在形式上考虑的是无限样品的极限情形. 由于力取决于样品形状，因此对无限大的任意样品没有统一的力的极限值.

然而在不引入内应变的特殊情形，不会发生这种困难，因而可应用上面的理论. 如前所述，这是假定每个晶格粒子都位于对称中心的情形.

显然在所有卤化碱晶格中，卤族离子和碱金属离子都位于对称中心，从而可以采用上面的处理；而且如果离子间以中心力相互作用，柯西关系式将会成立. 基于卤化碱晶体的立方对称性，非零弹性常数的相互关系如下：

$$\left.\begin{aligned} c_{11} &= c_{22} = c_{33}, \\ c_{12} &= c_{23} = c_{31}, \\ c_{44} &= c_{55} = c_{66}. \end{aligned}\right\} \tag{11.32}$$

柯西关系式由之简化为一个式子

$$c_{12} = c_{44}.$$

实验上已经给出对于 LiF，NaCl，KCl，KBr 的 c_{12} 和 c_{44} 的值；表 23 中列出这些值以及 c_{44}/c_{12} 比值. 可以看出除去 LiF 的情形外 c_{44}/c_{12} 与 1 的偏离都很小. 如第 1 节中提到过的，勒夫丁利用一级波动力学微扰方法发现晶格内聚能的一部分不能归之于两体相互作用；在弹性形变中这一部分造成对柯西关系式的偏离. 然而勒夫丁关

于 c_{44}/c_{12} 的理论计算值虽然正确地给出了对 1 偏离值的符号，但它与实验值的差别事实上比实验值与 1 的差别更大.

表 23 对柯西关系式的偏离①

	$c_{12}/10^{12}$ dyn · cm^{-2}	$c_{44}/10^{11}$ dyn · cm^{-2}	c_{44}/c_{12}
LiF	4.04	5.54	1.37
NaCl	1.23 (1.17)	1.26 (1.34)	1.03 (1.14)
KCl	0.60 (0.60)	0.03 (0.67)	1.05 (1.12)
KBr	0.54	0.508	0.94

让我们再次回顾能量密度的普遍表达式(11.9). 一般而言，它针对初始时即有应变的晶格. 在初始位形中的相应应力直接由微分(11.9)得到；即

$$S_\alpha(k) = -\left(\frac{\partial u}{\partial u_\alpha(k)}\right)_0 = \frac{2}{v_a}\sum_{l',k'}[\psi' x_\alpha]_{x\binom{l'}{k'k}}, \tag{11.33}$$

$$S_\rho = \left(\frac{\partial u}{\partial s_\rho}\right)_0 = \frac{1}{v_a}\sum_{l',k,k'}[\psi' x_\alpha x_\beta]_{x\binom{l'}{k'k}} \quad (\rho \to \alpha,\beta). \tag{11.34}$$

$S_\alpha(k)$代表为维持晶格处于这种应变的位形而在单位体积内施加于 k 离子上的外力；而 S_ρ 代表晶格中的弹性应力分量. 可以看出，先前对自由晶体给出的平衡条件(11.13)和(11.14)等价于要求无外力作用于离子且弹性应力为零.

如我们已看到的，一个一般的均匀形变由 $3n+9$ 个参数描写，即 n 个矢量 $\boldsymbol{u}(k)$ $(k=1,2,\cdots,n)$中每一个的三个分量和 9 个形变参数 $u_{\alpha\beta}$. 均匀形变显然包括晶体整体的平移和转动作为特殊情形；这些平移和转动属于刚体的运动，相应于 6 个自由度，它们自然不影响能量密度. 因此应当有可能适当地选择 $3n+9$ 个参数，使其中只有 $3n+3$ 个表示晶格的真正应变；而能量密度则将只是这 $3n+3$ 个参数的函数. 事实上我们在前面已经看到能量密度 (11.26)式仅依赖于差值 $\boldsymbol{u}(k)-\boldsymbol{u}(1)$ $(k=2,3,\cdots,n)$和 6 个弹性应变 s_ρ；这样合起来恰好是所需要的 $3(n+1)$个参数.

然而，s_ρ 和 $\boldsymbol{u}(k)-\boldsymbol{u}(1)(k=2,3,\cdots,n)$仅在一级近似上是合适的应变参数. 根据平衡条件，应变在(11.26)式中只作为二次项出现. 由于三次和更高次项已略去，我们仅在一级近似上涉及了这些量. 若再回过头来考察关于能量密度的更一般的表达式(11.9)，就会明显看出在普遍情形中这些参数不能完全地描述应变态，因为(11.9)式不再仅仅依赖于对称参数 $u_{\alpha\beta}+u_{\beta\alpha}(=s_\rho)$.

(11.9)式头两项的形式提示我们应当在普遍情形中引入矢量 $\boldsymbol{u}(k)$和对称张

---

① 表中给出的是室温值；关于 LiF，NaCl，KBr 参见 H. B. Huntington, *Phys. Rev.* **72**, 321 (1947)；关于 KCl 参见 M. Durand, 同前, **50**, 449 (1936)，括号中给出的是由杜兰德(M. Durand)外推到绝对零度的值(见上述引文).

量 $\bar{u}_{\alpha\beta}=\bar{u}_{\beta\alpha}$ 作为应变参数，它们的定义如下：

$$\bar{u}_\alpha(k)=u_\alpha(k)+\sum_\beta u_\beta(k)u_{\beta\alpha},\tag{11.35}$$

$$\bar{u}_{\alpha\beta}=\bar{u}_{\beta\alpha}=\frac{1}{2}\left\{u_{\alpha\beta}+u_{\beta\alpha}+\sum_\gamma u_{\gamma\alpha}u_{\gamma\beta}\right\}.\tag{11.36}$$

容易证明，只要加入三次项即可把(11.9)式写成

$$\begin{aligned}u=&\sum_{k,\alpha}\bar{u}_\alpha(k)\left\{-\frac{2}{v_a}\sum_{l',k'}[\psi'x_\alpha]_{x\binom{l'}{k'k}}\right\}+\sum_{\alpha,\beta}\bar{u}_{\alpha\beta}\left\{\frac{1}{v_a}\sum_{l',k',k}[\psi'x_\alpha x_\beta]_{x\binom{l'}{k'k}}\right\}\\&+\frac{1}{2}\sum_{k,\alpha}\sum_{k',\beta}\begin{Bmatrix}kk'\\\alpha\beta\end{Bmatrix}\bar{u}_\alpha(k)\bar{u}_\beta(k')+\sum_{k,\alpha}\sum_{\beta,\gamma}\begin{Bmatrix}k\\\alpha\end{Bmatrix},\beta\gamma\Big\}\bar{u}_\alpha(k)\bar{u}_{\beta\gamma}\\&+\frac{1}{2}\sum_{\alpha,\gamma}\sum_{\beta,\lambda}\{\alpha\gamma\beta\lambda\}\bar{u}_{\alpha\gamma}\bar{u}_{\beta\lambda}.\end{aligned}\tag{11.37}$$

根据(11.10)(b)式的反对称性和恒等式(11.20)，(11.22)，可以如先前一样证明：若对所有矢量 $\bar{\boldsymbol{u}}(k)$ 加上同一矢量，能量密度不受影响，因而可把它看成 $n-1$ 个矢量 $\bar{\boldsymbol{u}}(k)-\bar{\boldsymbol{u}}(1)$ $(k=2,3,\cdots,n)$ 的函数. 这样在这种普遍情形中 $\bar{\boldsymbol{u}}(k)-\bar{\boldsymbol{u}}(1)$ 同 $\bar{u}_{\alpha\beta}=\bar{u}_{\beta\alpha}$ 一起组成 $3(n+1)$ 个应变参数.

当然，上述考虑仍局限于能量密度中高次项已被略去的条件；例如，上述应变参数可能只到二次项是正确的. 但下面在第 36 节中我们会发现这些应变参数在普遍情形中确实是合适的. 我们注意到参数 $\boldsymbol{u}(k)$ 和 s_ρ 不过是 $\bar{\boldsymbol{u}}(k)$ 和 $\bar{u}_{\alpha\beta}=\bar{u}_{\beta\alpha}$ 的一级近似.

12　简单格子的力学稳定性

平衡条件(11.13)和(11.14)仅表达了在平衡时能量密度应有一稳定值的要求. 要使晶格稳定，能量密度(11.15)式必须为正定的二次型，使得任一小应变都会造成能量上升. 我们将根据玻恩及其合作者的工作[①]，利用上一节的结果，就若干简单晶格类型提出一些关于稳定性的考虑.

首先考虑三种立方布拉维格子，即简单立方(sc)、体心立方(bcc)和面心立方(fcc)格子. 这三种格子可以用统一的模式描述如下. 令 $\boldsymbol{a}_1,\boldsymbol{a}_2,\boldsymbol{a}_3$ 表示具有相同长度 a 的三个互相垂直的矢量. 在所有这三种格子中格点可表示为

$$l_1\boldsymbol{a}_1+l_2\boldsymbol{a}_2+l_3\boldsymbol{a}_3,\tag{12.1}$$

其中 l_1,l_2,l_3 在三种情形中分别为满足下列条件的整数：

---

① M. Born, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **36**, 160 (1940); R. D. Misra, 同前, **36**, 173 (1940); S. C. Power, 同前. **38**, 62 (1942); M. Born, 同前, **38**, 82 (1942); 同前, **40**, 262 (1944); 以及该系列的其他文章.

(i) sc 无限制；

(ii) bcc l_1, l_2, l_3 都是偶数或都是奇数；

(iii) fcc $l_1+l_2+l_3$ 为偶数.

注意在后两种晶格中矢量 $\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2, \boldsymbol{a}_3$ 不是基格矢.

对于简单格子来说，(11.1)式代表均匀形变的唯一类型；于是能量密度中仅保留最后一项，并直接等于应变能函数

$$\frac{1}{2}\sum_{\rho,\sigma} c_{\rho\sigma} s_\rho s_\sigma;$$

相应的弹性常数通过(11.30)与(11.18)式所定义的括号相联系. 如果以矩阵形式排列上述二次型中的系数

$$\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{bmatrix},$$

那么，根据熟知的代数定理，假若像上面所标记的(**主子式**)各级矩阵的行列式都是正的话，则上述二次型即为正定的.

在这里的情形中，粒子角标 k, k' 等可以略去，并且(11.18)式的求和遍及由(12.1)式所给出的所有格点，这样，如果选择笛卡儿坐标平行于矢量 $\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2, \boldsymbol{a}_3$，即得到

$$\{\alpha\beta\gamma\lambda\} = \frac{2a^4}{v_a}\sum_l l_\alpha l_\beta l_\gamma l_\lambda \psi''(a^2(l_1^2+l_2^2+l_3^2)), \tag{12.2}$$

式中对 $l(l_1, l_2, l_3)$ 的求和在三类晶格中分别受到(i)，(ii)，(iii)的限制. 若(12.2)式中有一角标与所有其他角标不同，则该式恒为零. 取 α 与 β, γ, λ 不同的情形，(12.2)式中 $l_\alpha=0$ 的项显然为零. 其他各项总可以组成角标为 $l_\alpha, l_\beta, l_\gamma, l_\lambda$ 和 $-l_\alpha, l_\beta, l_\gamma, l_\lambda$ 的对，而在(i)，(ii)，(iii)的所有三种情形中，这种成对的项或同时存在，或同时不存在. 这样一对项的贡献显然是相互抵消的；因而(12.2)式为零. 因此，对于所有不为零的系数来说，或是所有四个角标都相同，或者它们组成具有相同指数的两对；即系数取下面两种形式之一：

$$\left.\begin{aligned} &\text{(a)}\quad \{\alpha\alpha\beta\beta\} = \frac{2a^4}{v_a}\sum_l l_\alpha^2 l_\beta^2 \psi''(a^2(l_1^2+l_2^2+l_3^2)), \quad \alpha\neq\beta, \\ &\text{(b)}\quad \{\alpha\alpha\alpha\alpha\} = \frac{2a^4}{v_a}\sum_l l_\alpha^4 \psi''(a^2(l_1^2+l_2^2+l_3^2)). \end{aligned}\right\} \tag{12.3}$$

由于晶格结构对于三个笛卡儿方向是完全对称的，(a)和(b)的值都与 α 或 β 的取

值无关.

立方布拉维格子独立的弹性常数数目与卤化碱的情形相同.如在卤化碱情形中已提到过的,立方对称使弹性常数只有三个是相互独立的(参见(11.32)式),它们可以取为 c_{11}, c_{12}, c_{44};柯西关系进一步要求 $c_{12}=c_{44}$.这些事实可以借助于上述结果,即(a)和(b)与笛卡儿角标无关、且其他所有系数均为零,而对立方布拉维格子直接证明.对于独立的弹性常数 c_{11} 和 c_{12},我们有

$$c_{11} = \{1111\} = \frac{2a^4}{v_a}\sum_l l_1^4 \phi''(a^2(l_1^2+l_2^2+l_3^2)), \tag{12.4}$$

$$c_{12} = \{1122\} = \frac{2a^4}{v_a}\sum_l l_1^2 l_2^2 \phi''(a^2(l_1^2+l_2^2+l_3^2)). \tag{12.5}$$

二次型系数矩阵的形式为

$$\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{12} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{12} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{12} \end{bmatrix}.$$

主子式为

$$c_{12}, c_{12}^2, c_{12}^3, c_{12}^3 c_{11}, c_{12}^3(c_{11}^2 - c_{12}^2), c_{12}^3(c_{11}-c_{12})^2(c_{11}+2c_{12}).$$

为使它们取正值,仅需满足下面两个条件:

$$c_{12} > 0, \quad c_{11} - c_{12} > 0. \tag{12.6}$$

在考虑(12.4)和(12.5)式中的求和时,我们对 sc 晶格的格点按其距原点的距离分组;不同组中的诸点位于半径为 r_1, r_2, r_3 等相继的壳层上,在 bcc 和 fcc 晶格中某些壳层完全被排除.容易证明,在 bcc 晶格中第 1,2,5,6 等壳层不存在,而在 fcc 晶格中第 1,3,5 等壳层不存在.下面给出的是从(12.4)和(12.5)式计算的 $c_{11}-c_{12}$ 和 c_{12} 的值:

$$\left.\begin{array}{lll} & \dfrac{2v_a}{a^4}(c_{11}-c_{12}) & \dfrac{2v_a}{a^4}c_{12} \\ \text{sc} & 8\phi''(r_1^2)+16\phi''(r_2^2)+\cdots & 0\phi''(r_1^2)+16\phi''(r_2^2)+\cdots; \\ \text{bcc} & 0\phi''(r_3^2)+128\phi''(r_4^2)+\cdots & 32\phi''(r_3^2)+256\phi''(r_8^1)+\cdots; \\ \text{fcc} & 16\phi''(r_2^2)+128\phi''(r_4^2)+\cdots & 16\phi''(r_2^2)+288\phi''(r_6^2)+\cdots. \end{array}\right\} \tag{12.7}$$

记住在 sc,bcc 和 fcc 中最内的(不消失)壳层为第 1,3 层和第 2 层,我们马上可以看出 sc 和 bcc 这两种晶格与 fcc 晶格在性质上的不同;即在前两种晶格中最内层对 $c_{11}-c_{12}$ 和 c_{12} 这两个量之一没有贡献.因此假如 ϕ'' 恰好对于除最内层以外的所有层都是负的,这两种晶格就会是不稳定的.而实际情形非常可能就是这样的.

势函数 ψ 的一条典型曲线示于图 23. 势函数在 $r=\rho_0$ 处有一极小值 $-u_0$，在该距离上吸引和排斥力互相平衡. 一个晶格在平衡时的最近邻距离(等于最内不消失层的半径)一般非常接近 ρ_0，因为晶格粒子主要是与它们的最近邻相互作用. 从图中可以看到，在 $r^2=\rho_0^2$ 以外，ψ 函数很快通过一个拐点，在这里二阶导数 ψ'' 从正值变为负值. 这样如果紧靠最内层的一层落在拐点以外，sc 晶格的 c_{12} 和 bcc 晶格的 $c_{11}-c_{12}$ 将是负的，从而使晶格不稳定. 由于 ρ_0^2 和拐点间的区域非常狭窄，这种粒子之间以中心力相互作用的晶格非常可能是不稳定的. 鉴于 ρ_0^2 与拐点间的区域对 bcc 结构相对地较宽，它比 sc 晶格有更好的机会保持稳定；第二个不消失层的 r^2 与最内层 r^2 之比对 bcc 晶格是

$$r_4^2/r_3^2 = 4/3, \tag{12.8}$$

而对 sc 晶格是

$$r_2^2/r_1^2 = 2, \tag{12.9}$$

所以在 bcc 晶格中两层的间距要窄得多.

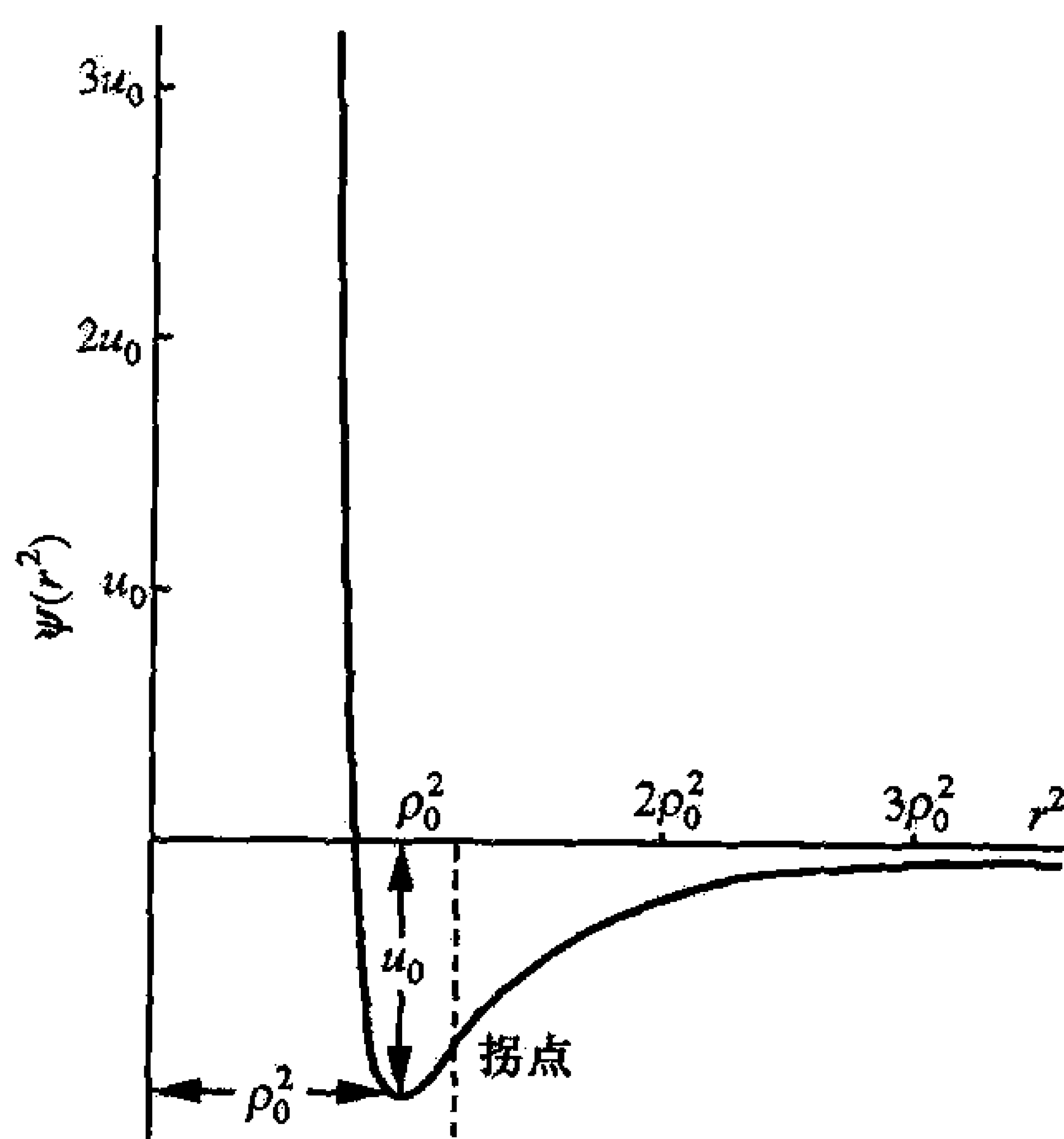


图 23 势函数 $\psi(r^2)$ 的典型曲线

玻恩[①]对两种六角晶格作了类似的分析. 首先考虑六角布拉维格子，其晶格粒子形成六角网络平面，而不同平面中的原子则在同一竖直线上. 图 24 中的小圆圈代表六角平面上的原子位置. 晶格的基矢可选为

$$\boldsymbol{a}_1 = (a,0,0), \quad \boldsymbol{a}_2 = \left(\frac{1}{2}a,\frac{\sqrt{3}a}{2},0\right), \quad \boldsymbol{a}_3 = (0,0,\gamma a), \tag{12.10}$$

括号中为笛卡儿分量. 矢量 $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$ 构成六角网络的平面，$\boldsymbol{a}_3$ 代表在垂直方向上相距 γa 的邻近层间原子的位移.

① M. Born, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **38**, 82 (1942)；同前，**40**, 262 (1944).

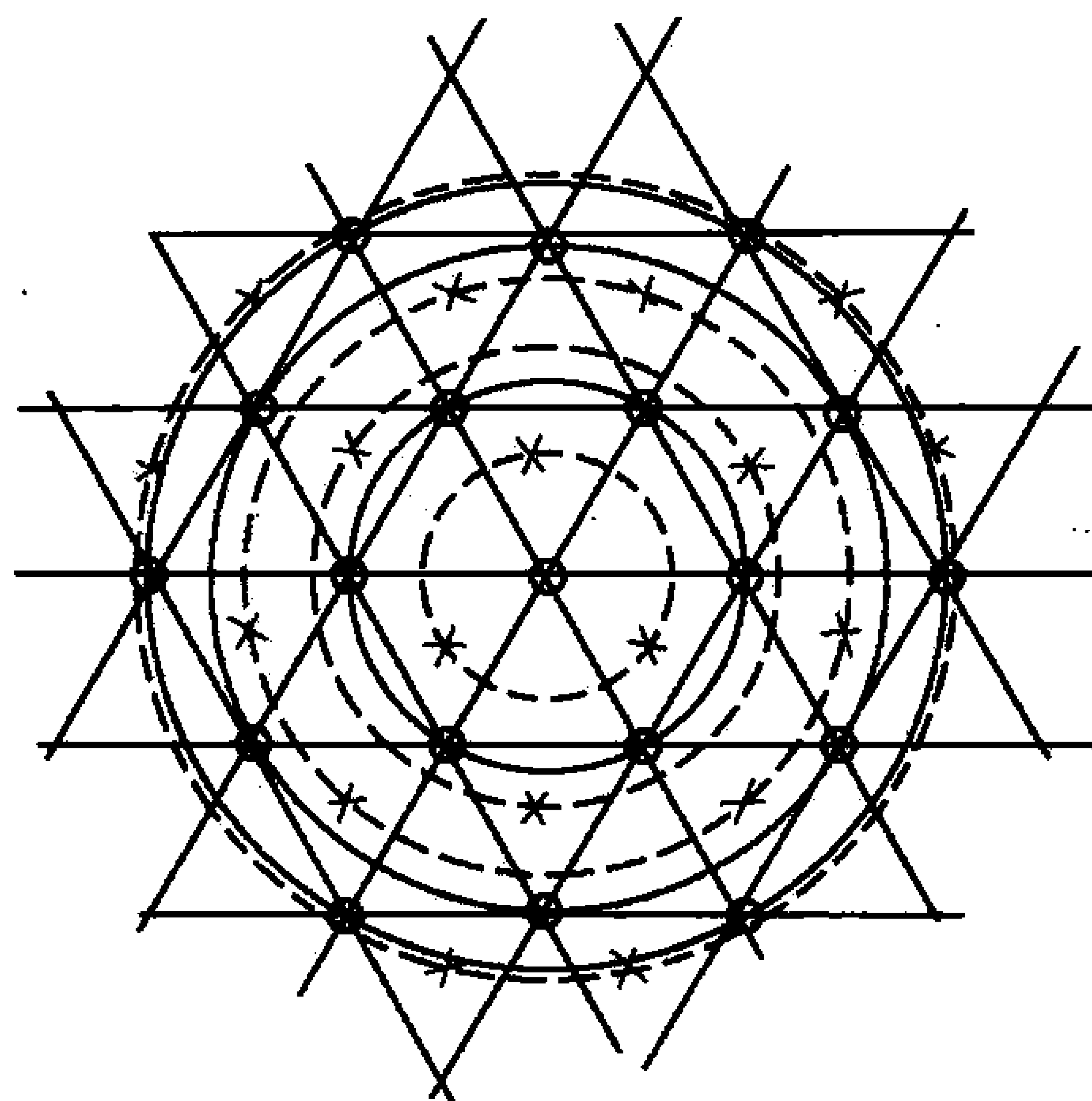


图 24 两种六角晶格中原子位置的投影图

对于一个简单格子，只存在平衡条件(11.14). 在此情形下(11.14)式中的求和包含下列格点：

$$\boldsymbol{x}(l) = l_1\boldsymbol{a}_1 + l_2\boldsymbol{a}_2 + l_3\boldsymbol{a}_3 = \left(l_1 + \frac{1}{2}l_2, \frac{\sqrt{3}}{2}l_2, \gamma l_3\right)a.$$

从对称性的考虑很容易证明当 $\alpha \neq \beta$ 时(11.14)式自动满足，而 $\alpha = \beta$ 时我们只得到两个独立的条件：

$$\left.\begin{aligned} &\text{(a)} \quad \sum_l [\psi' x_1^2]_{x(l)} = \sum_l [\psi' x_2^2]_{x(l)} = 0, \\ &\text{(b)} \quad \sum_l [\psi' x_3^2]_{x(l)} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{12.11}$$

同前面一样，我们把格点按相继的壳层分组. 如果 γ 与 1 相差不大，最前面的几层半径平方值如下：

$$a^2,\ \gamma^2 a^2,\ (1+\gamma^2)a^2,\ 3a^2,\ 4a^2,\ (3+\gamma^2)a^2,\ \cdots.$$

把不同壳层的贡献求出以后，我们发现平衡条件为

$$\left.\begin{aligned} &\text{(a)} \quad \psi'(a^2) + 2\psi'((1+\gamma^2)a^2) + 3\psi'(3a^2) + \cdots = 0, \\ &\text{(b)} \quad \psi'(\gamma^2 a^2) + 12\psi'((1+\gamma^2)a^2) + \cdots = 0. \end{aligned}\right\} \tag{12.12}$$

对任一 γ 值，所给的第一项在(12.12)(a)和(b)式中都有最小的自变量，对于短程力来说，我们只需要保留这一项，从而近似得到

$$\psi'(a^2) = 0, \quad \psi'(\gamma^2 a^2) = 0.$$

这些条件要求 $a = \rho_0$, $\gamma = 1$，而我们记得 ρ_0 是表示 ψ 取极小值的距离. $\gamma = 1$ 的条件意味着在竖直方向处于一个原子之上和之下的原子与它的距离等于该原子在六角平面上与近邻的距离. 我们注意到这正是原子表现为刚性球时所构成的位形.

借助于在这种情形中显然成立的柯西关系式和对称性的考虑，可以证明能量密度具有下列形式：

$$u = \frac{1}{2}\left\{c_{11}\left(s_1^2 + s_2^2 + \frac{2}{3}s_1 s_2 + \frac{1}{3}s_6^2\right)\right.$$
$$\left. + c_{33}s_3^2 + c_{44}(s_4^2 + s_5^2 + 2s_1 s_3 + 2s_2 s_3)\right\}. \quad (12.13)$$

很明显如果 c_{44} 是负的话，晶格将不稳定；因为这时能量密度就可能被应变 s_4（或 s_5）所降低. 求出各层对{2233}（参见(11.18)式）的贡献，我们发现

$$c_{44} = \{2233\} = \frac{a^4}{v_a}\{0\psi''(\rho_0^2) + 6\psi''(2\rho_0^2) + \cdots\}, \quad (12.14)$$

其中我们采用的值为 $a=\rho_0, \gamma=1, v_a=(\sqrt{3}/2)\rho_0^3$. 可以看出半径为 ρ_0 的最内层对 c_{44} 无贡献. 同以前论证的道理一样，c_{44} 极可能是负的，因而晶格是不稳定的. 在这种情形中第二个不消失层半径平方与最内层半径平方之比为 2. 与(12.9)式相比较，可能的结论是六角布拉维格子像 sc 晶格一样大概是不稳定的.

上述晶格中在一矢量距离

$$\frac{1}{3}\boldsymbol{a}_1 + \frac{1}{3}\boldsymbol{a}_2 + \frac{1}{2}\boldsymbol{a}_3 \quad (12.15)$$

处对每个原子附加上一个类似的原子，即得到每个元胞中有两个类似原子的复合格子. 采用上节中的符号，我们可以把原先在布拉维格子中的原子和附加的原子分别记为 $k=1$ 和 2. 记为 2 的原子在记为 1 的原子的六角平面之间等分处形成类似的六角网络. 它们的投影以叉号为标记附加在图 24 上.

以任一 $k=1$ 的格点为原点，原子 1 的壳层的半径平方如以前一样为

$$a^2,\ \gamma^2 a^2,\ (1+\gamma^2)a^2,\ 3a^2,\ \text{等等}; \quad (12.16)$$

原子 2 之附加壳层的半径平方为

$$\left(\frac{1}{3}+\frac{\gamma^2}{4}\right)a^2,\ \left(\frac{4}{3}+\frac{\gamma^2}{4}\right)a^2,\ \left(\frac{7}{3}+\frac{\gamma^2}{4}\right)a^2,\ \text{等等}. \quad (12.17)$$

(12.16)式也是以一个原子 2 为原点的原子 2 壳层的半径平方，而(12.17)式则给出此时原子 1 壳层的相应值.

根据结构对称性很容易得出平衡条件(11.13)和 $\alpha\neq\beta$ 时的条件(11.14)在这种情形中同时满足. 当 $\alpha=\beta$ 时，(11.14)式给出两个独立的条件：

$$0 = \sum_{l',k,k'}[\psi' x_3^2]_{x\binom{l'}{k'k}}$$
$$= \frac{2a^2\gamma^2}{v_a}\left\{\frac{3}{2}\psi'\left(\frac{a^2}{3}+\frac{\gamma^2 a^2}{4}\right) + \frac{3}{2}\psi'\left(\frac{4a^2}{3}+\frac{\gamma^2 a^2}{4}\right) + \cdots\right\}, \quad (12.18)$$

$$0 = \sum_{l',k,k'}[\psi' x_1^2]_{x\binom{l'}{k'k}} = \sum_{l',k,k'}[\psi' x_2^2]_{x\binom{l'}{k'k}}$$

$$=\frac{2a^2}{v_a}\left\{3\psi'(a^2)+\psi'\left(\frac{a^2}{3}+\frac{\gamma^2a^2}{4}\right)+4\psi'\left(\frac{4a^2}{3}+\frac{\gamma^2a^2}{4}\right)+\cdots\right\}. \tag{12.19}$$

对于有关的 γ 值(见下文),两式中第一项都具有最小的自变量.从而对短程力我们只保留这一项,并近似得到

$$\psi'\left(\frac{a^2}{3}+\frac{\gamma^2a^2}{4}\right)=0,\quad \psi'(a^2)=0.$$

这些条件要求 $a=\rho_0$,且

$$\frac{1}{3}+\frac{\gamma^2}{4}=1\quad 或\quad \gamma=(8/3)^{\frac{1}{2}}=1.633.$$

很容易确证这个 γ 值相应的位形是每个原子都在其上下两个六角平面上各有三个原子与它相距 ρ_0.这样每个原子共有 12 个与它相距 ρ_0 的最近邻,6 个在它自己的六角平面上,两个相邻平面上各有 3 个.这种结构称为六角密堆积结构,因为它是一种使硬球置于最密堆积的排列.

由于结构的对称性,(11.16),(11.17),(11.18)诸式中大量括号消失掉,其余还有许多彼此相关.发现(11.15)式的能量密度可以表达为

$$\begin{aligned}u=\frac{1}{2}\Big\{&P\left(s_1^2+s_2^2+\frac{2}{3}s_1s_2+\frac{1}{3}s_6^2\right)+Qs_3^2\\&+R(s_4^2+s_5^2+2s_1s_3+2s_2s_3)+2U(s_1u_2-s_2u_2\\&+s_6u_1)+V(u_1^2+u_2^2)+Wu_3^2\Big\},\end{aligned} \tag{12.20}$$

式中 $\boldsymbol{u}$ 是描述内应变的差值 $\boldsymbol{u}(2)-\boldsymbol{u}(1)$,同时

$$\left.\begin{aligned}P&=\sqrt{2}\rho_0\{10\psi''(\rho_0^2)+16\psi''(2\rho_0^2)+81\psi''(3\rho_0^2)+\cdots\},\\Q&=\frac{\sqrt{2}}{3}\rho_0\left\{32\psi''(\rho_0^2)+32\psi''(2\rho_0^2)+\frac{512}{3}\psi''(3\rho_0^2)+\cdots\right\},\\R&=\frac{\sqrt{2}}{3}\rho_0\{8\psi''(\rho_0^2)+32\psi''(2\rho_0^2)+112\psi''(3\rho_0^2)+\cdots\},\\U&=\left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{1}{2}}\{-2\psi''(\rho_0^2)+16\psi''(2\rho_0^2)-40\psi''(3\rho_0^2)+\cdots\},\\V&=\frac{\sqrt{2}}{\rho_0}\left\{4\psi''(\rho_0^2)+16\psi''(2\rho_0^2)+\frac{12}{\rho_0}\psi'(2\rho_0^2)+\cdots\right\},\\W&=\frac{\sqrt{2}}{\rho_0}\left\{16\psi''(\rho_0^2)+16\psi''(2\rho_0^2)+\frac{12}{\rho_0}\psi'(2\rho_0^2)+\cdots\right\}.\end{aligned}\right\} \tag{12.21}$$

在上面的表达式中我们采用了密堆积的值 $\gamma^2=8/3$,$a=\rho_0$ 以及

$$v_a=\gamma\sqrt{3}a^3/2=\sqrt{2}\rho_0^3.$$

我们注意到应变 s_4,s_5,u_3 仅以平方项出现.为保持稳定性,相应的系数必须是

正的，即

$$R > 0, \quad W > 0.$$

其余项分为两组，即

$$\frac{1}{2}\left\{\frac{1}{3}Ps_6^2 + 2Us_6u_1 + Vu_1^2\right\}$$

和

$$\frac{1}{2}\left\{P\left(s_1^2 + s_2^2 + \frac{2}{3}s_1s_2\right) + Qs_3^2 + R(2s_1s_3 + 2s_2s_3) + 2U(s_1u_2 - s_2u_2) + Vu_2^2\right\}.$$

除去常数因子以外，相应的二次系数为

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{3}P & U \\ U & V \end{bmatrix}, \tag{12.22}$$

和

$$\begin{bmatrix} P & \frac{1}{3}P & R & U \\ \frac{1}{3}P & P & R & -U \\ R & R & Q & 0 \\ U & -U & 0 & V \end{bmatrix}. \tag{12.23}$$

(12.22)和(12.23)式的主子式分别为

$$\frac{1}{3}P, \quad \frac{1}{3}PV - U^2$$

以及

$$P, \frac{8}{9}P^2, \frac{4}{3}P\left(\frac{2}{3}PQ - R^2\right), \quad 4\left(\frac{2}{3}PQ - R^2\right)\left(\frac{1}{3}PV - U^2\right).$$

若仅考虑最近邻间相互作用，我们从(12.21)式可得

$$\left.\begin{aligned} P &= 10\sqrt{2}\rho_0\psi''(\rho_0^2), & Q &= \frac{32\sqrt{2}}{3}\rho_0\psi''(\rho_0^2), \\ R &= \frac{8\sqrt{2}}{3}\rho_0\psi''(\rho_0^2), & U &= -\frac{2\sqrt{2}}{3}\psi''(\rho_0^2), \\ V &= \frac{4\sqrt{2}}{\rho_0}\psi''(\rho_0^2), & W &= \frac{16\sqrt{2}}{\rho_0}\psi''(\rho_0^2), \end{aligned}\right\} \tag{12.24}$$

从而

$$\frac{1}{3}PV - U^2 = 24(\psi''(\rho_0^2))^2, \quad \frac{2}{3}PQ - R^2 = 128(\psi''(\rho_0^2))^2.$$

由于 $\psi''(\rho_0^2)>0$(见图 23),在这种情形中所有稳定性条件显然都满足.

这种结构提供了一个由弹性形变导致内应变的简单例子.为确定内应变 $\boldsymbol{u}$,在现在的情形中有

$$\left.\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial u}{\partial u_1} = Us_6 + Vu_1, \\ 0 &= \frac{\partial u}{\partial u_2} = U(s_1 - s_2) + Vu_2, \\ 0 &= \frac{\partial u}{\partial u_3} = Wu_3. \end{aligned}\right\} \tag{12.25}$$

把能量密度表达式(12.20)中的内应变借助于(12.25)式消去以后,得到应变能量函数

$$\begin{aligned} u = \frac{1}{2}\Big\{&\Big(P - \frac{U^2}{V}\Big)(s_1^2 + s_2^2) + 2\Big(\frac{1}{3}P + \frac{U^2}{V}\Big)s_1 s_2 \\ &+ Qs_3^2 + 2Rs_1 s_3 + R(s_4^2 + s_5^2) + \Big(\frac{P}{3} - \frac{U^2}{V}\Big)s_6^2 + 2Rs_2 s_3\Big\}. \end{aligned} \tag{12.26}$$

不为零的弹性常数即为

$$\left.\begin{aligned} &c_{11} = c_{22} = P - \frac{U^2}{V}, \quad c_{12} = \frac{1}{3}P + \frac{U^2}{V}, \\ &c_{33} = Q, \quad c_{13} = c_{23} = c_{44} = c_{55} = R, \\ &c_{66} = \frac{1}{3}P - \frac{U^2}{V} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}). \end{aligned}\right\} \tag{12.27}$$

我们看到除 $c_{12}=c_{66}$ 以外(11.31)式所有的柯西关系在这种情形中都得到满足.很明显如果 $c_{12}=c_{66}$ 也要满足的话,常数 U 必须为零;而从(12.25)式来看,仅当不存在由弹性形变导致的内应变时才会发生这种情况.

如果只考虑最近邻的相互作用,从(12.24)式看出所有的常数 P,Q,R,U,V,W,并从而所有的弹性常数都正比于 $\psi''(\rho_0^2)$.事实上,把(12.24)式代入弹性常数的表达式(12.27)以后,我们发现各个弹性常数之间的比值如下:

$$c_{33} : c_{11} : c_{12} : c_{13} = 32 : 29 : 11 : 8.$$

唯一的对称性合适而所有弹性常数又都已知的非金属晶体似乎是绿柱石 $Be_3Al_2(SiO_3)_6$.很有意思的是,虽然它具有非常复杂的结构,但观测到的弹性常数间比值

$$c_{33} : c_{11} : c_{12} : c_{13} = 28.6 : 32.6 : 11.6 : 8,$$

相当接近上面的计算值,而且如上面的理论模型所预计的,柯西关系 $c_{13}=c_{44}$ 也非常近于成立.

上述关于稳定性考虑的基础实质上是定性的[①]. 由于原子中的短程性，人们假定最近邻的相互作用是起支配作用的，因而在平衡位形中最近邻距离实际上等于 ρ_0. 进而还假定次近邻最可能是处在势函数 $\psi(r^2)$ 的拐点以外. 这些考虑由米斯拉(R. D. Misra)[②]对立方布拉维格子作了定量证明，他采用的是下面形式的势函数：

$$\psi(r^2) = \phi(r) = \frac{A}{r^m} - \frac{B}{r^n} \quad (m > n), \tag{12.28}$$

式中第一项和第二项分别相应于排斥力和吸引力. 该势函数具有如图 23 中已给出的普遍形式. 以能量极小值 $-u_0$ 和平衡距离 ρ_0 来表示常数 A 和 B 是方便的；ρ_0 与 A 和 B 的关系如下：

$$-u_0 = \psi(\rho_0^2) = \frac{A}{\rho_0^m} - \frac{B}{\rho_0^n}, \tag{12.29}$$

$$0 = \psi'(\rho_0^2) = -\frac{m}{2}\frac{A}{\rho_0^{m+2}} + \frac{n}{2}\frac{B}{\rho_0^{n+2}}. \tag{12.30}$$

在利用(12.29)，(12.30)式从(12.28)式中消去 A 和 B 后，得到

$$\psi(r^2) = u_0\frac{mn}{nm-n}\left\{\frac{1}{m}\left(\frac{\rho_0}{r}\right)^m - \frac{1}{n}\left(\frac{\rho_0}{r}\right)^n\right\}. \tag{12.31}$$

从而给出 $\psi'(r^2)$，$\psi''(r^2)$ 为

$$\psi'(r^2) = \frac{mn}{2(m-n)}\frac{u_0}{\rho_0^2}\left\{-\left(\frac{\rho_0}{r}\right)^{m+2} + \left(\frac{\rho_0}{r}\right)^{n+2}\right\}, \tag{12.32}$$

$$\psi''(r^2) = \frac{mn}{4(m-n)}\frac{u_0}{\rho_0^4}\left\{(m+2)\left(\frac{\rho_0}{r}\right)^{m+4} - (n+2)\left(\frac{\rho_0}{r}\right)^{n+4}\right\}. \tag{12.33}$$

把(12.33)式代入立方布拉维格子弹性常数 c_{11} 和 c_{12} 的表达式(12.4)和(12.5)以后，得到

$$\begin{aligned} c_{11} = \left(\frac{u_0}{2v_a}\right)\frac{mn}{m-n}\Bigg\{&(m+2)\left(\frac{\rho_0}{a}\right)^m \sum_l \frac{l_1^4}{(l_1^2+l_2^2+l_3^2)^{(m+4)/2}} \\ &-(n+2)\left(\frac{\rho_0}{a}\right)^n \sum_l \frac{l_1^4}{(l_1^2+l_2^2+l_3^2)^{(n+4)/2}}\Bigg\}, \end{aligned} \tag{12.34}$$

$$\begin{aligned} c_{12} = \left(\frac{u_0}{2v_a}\right)\frac{mn}{m-n}\Bigg\{&(m+2)\left(\frac{\rho_0}{a}\right)^m \sum_l \frac{l_1^2 l_2^2}{(l_1^2+l_2^2+l_3^2)^{(m+4)/2}} \\ &-(n+2)\left(\frac{\rho_0}{a}\right)^n \sum_l \frac{l_1^2 l_2^2}{(l_1^2+l_2^2+l_3^2)^{(n+4)/2}}\Bigg\}. \end{aligned} \tag{12.35}$$

平衡条件(12.6)则变为

---

① 计人金属费米能量的更缜密的计算由纳巴罗(F. R. N. Nabarro)和伐莱(J. H. O. Varley)发表在 *Proc. Camb. Phil. Soc.* **48**, 316 (1952)上.

② R. D. Misra, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **36**, 173 (1940).

$$(m+2)\left(\frac{\rho_0}{a}\right)^m \sum_l \frac{l_1^2 l_2^2}{(l_1^2+l_2^2+l_3^2)^{(m+4)/2}}$$

$$> (n+2)\left(\frac{\rho_0}{a}\right)^n \sum_l \frac{l_1^2 l_2^2}{(l_1^2+l_2^2+l_3^2)^{(n+4)/2}}, \tag{12.36}$$

$$(m+2)\left(\frac{\rho_0}{a}\right)^m \left\{\sum_l \frac{l_1^4}{(l_1^2+l_2^2+l_3^2)^{(m+4)/2}} - \sum_l \frac{l_1^2 l_2^2}{(l_1^2+l_2^2+l_3^2)^{(m+4)/2}}\right\}$$

$$> (n+2)\left(\frac{\rho_0}{a}\right)^n \left\{\sum_l \frac{l_1^4}{(l_1^2+l_2^2+l_3^2)^{(n+4)/2}} - \sum_l \frac{l_1^2 l_2^2}{(l_1^2+l_2^2+l_3^2)^{(n+4)/2}}\right\}. \tag{12.37}$$

说明晶格元胞大小的参数 a 由平衡条件确定. 由于晶格的立方对称性,当 $\alpha\neq\beta$ 时平衡条件(11.14)恒常满足,而当 $\alpha=\beta=1,2,3$ 时,(11.14)式中的求和具有相同的值. 这样我们取 $\alpha=\beta=1$,并采用 $\psi'(r^2)$ 的表达式(12.32),即得到单一的平衡条件

$$\left(\frac{u_0}{2v_a}\right)\frac{mn}{(m-n)}\left\{-\left(\frac{\rho_0}{a}\right)^m \sum_l \frac{l_1^2}{(l_1^2+l_2^2+l_3^2)^{(m+2)/2}} + \left(\frac{\rho_0}{a}\right)^n \sum_l \frac{l_1^2}{(l_1^2+l_2^2+l_3^2)^{(n+2)/2}}\right\} = 0$$

或

$$\left(\frac{\rho_0}{a}\right)^m \sum_l \frac{l_1^2}{(l_1^2+l_2^2+l_3^2)^{(m+2)/2}} = \left(\frac{\rho_0}{a}\right)^n \sum_l \frac{l_1^2}{(l_1^2+l_2^2+l_3^2)^{(n+2)/2}}. \tag{12.38}$$

用(12.38)式去除平衡条件(12.36)和(12.37),我们发现

$$\frac{(m+2)\left\{\sum_l \frac{l_1^2 l_2^2}{(l_1^2+l_2^2+l_3^2)^{(m+4)/2}}\right\}}{\left\{\sum_l \frac{l_1^2}{(l_1^2+l_2^2+l_3^2)^{(m+2)/2}}\right\}} > \frac{(n+2)\left\{\sum_l \frac{l_1^2 l_2^2}{(l_1^2+l_2^2+l_3^2)^{(n+4)/2}}\right\}}{\left\{\sum_l \frac{l_1^2}{(l_1^2+l_2^2+l_3^2)^{(n+2)/2}}\right\}}, \tag{12.39}$$

$$\frac{(m+2)\left\{\sum_l \frac{l_1^4}{(l_1^2+l_2^2+l_3^2)^{(m+4)/2}} - \sum_l \frac{l_1^2 l_2^2}{(l_1^2+l_2^2+l_3^2)^{(m+4)/2}}\right\}}{\left\{\sum_l \frac{l_1^2}{(l_1^2+l_2^2+l_3^2)^{(n+2)/2}}\right\}}$$

$$> \frac{(n+2)\left\{\sum_l \frac{l_1^4}{(l_1^2+l_2^2+l_3^2)^{(n+4)/2}} - \sum_l \frac{l_1^2 l_2^2}{(l_1^2+l_2^2+l_3^2)^{(n+4)/2}}\right\}}{\left\{\sum_l \frac{l_1^2}{(l_1^2+l_2^2+l_3^2)^{(n+2)/2}}\right\}}, \tag{12.40}$$

我们看到它们现在仅依赖于力公式中的指数 m,n，而与 u_0 和 ρ_0 的值无关.

基于晶格的立方对称性，很明显有下列关系（p=任意数）：

$$\sum_l \frac{l_1^2}{(l_1^2+l_2^2+l_3^2)^{p/2}} = \frac{1}{3}\sum_l \frac{(l_1^2+l_2^2+l_3^2)}{(l_1^2+l_2^2+l_3^2)^{p/2}}$$

$$= \frac{1}{3}\sum_l \frac{1}{(l_1^2+l_2^2+l_3^2)^{(p-2)/2}},$$

和

$$\sum_l \frac{l_1^2 l_2^2}{(l_1^2+l_2^2+l_3^2)^{p/2}} = \frac{1}{6}\sum_l \frac{(l_1^2+l_2^2+l_3^2)^2 - l_1^4 - l_2^4 - l}{(l_1^2+l_2^2+l_3^2)^{p/2}}$$

$$= \frac{1}{6}\sum_l \frac{1}{(l_1^2+l_2^2+l_3^2)^{(p-4)/2}} - \frac{1}{2}\sum_l \frac{l_1^4}{(l_1^2+l_2^2+l_3^2)^{p/2}}.$$

因此我们可以把(12.39)和(12.40)式中对格点的求和用下列形式的格点求和表示：

$$S_p^{(0)} = \sum_l \frac{1}{(l_1^2+l_2^2+l_3^2)^{p/2}}, \quad S_p^{(4)} = \sum_l \frac{l_1^4}{(l_1^2+l_2^2+l_3^2)^{p/2}}; \tag{12.41}$$

也就是说，可把(12.39)和(12.40)式写成

$$\left(\frac{m+2}{2}\right)\left(1-3\frac{S_{m+4}^{(4)}}{S_m^{(0)}}\right) > \left(\frac{n+2}{2}\right)\left(1-3\frac{S_{n+4}^{(4)}}{S_n^{(0)}}\right), \tag{12.42}$$

$$\left(\frac{m+2}{2}\right)\left(9\frac{S_{m+4}^{(4)}}{S_m^{(0)}}-1\right) > \left(\frac{n+2}{2}\right)\left(9\frac{S_{n+4}^{(4)}}{S_n^{(0)}}-1\right). \tag{12.43}$$

两个表达式的值

$$A(p) = \left(\frac{p+2}{2}\right)\left\{9\frac{S_{p+4}^{(4)}}{S_p^{(0)}}-1\right\}, \quad B(p) = \left(\frac{p+2}{2}\right)\left\{1-3\frac{S_{p+4}^{(4)}}{S_p^{(0)}}\right\} \tag{12.44}$$

已由米斯拉对所有三种立方布拉维格子和各种 p 值作了计算. 这些值与 p 的关系画在图 25 中. 由于 $m>n$，稳定性条件(12.42)和(12.43)相当于要求曲线应随 p 的增加而单调上升. 图 25 中给出的曲线表明 fcc 晶格总是稳定的，而 sc 晶格总是不稳定的. bcc 晶格的曲线之一除对非常小的 p 值外呈单调下降. 由于在实际情形中迅速变化的排斥力相应于一个指数 $m\sim10$，因而原子间以中心力相互作用的结构极可能是不稳定的.

当然，一种结构可能对于均匀形变是稳定的，而对其他类型的小形变是不稳定的. 最方便的办法是以简正坐标从总体上来考虑所有小形变. 如果通过求解运动方程发现所有简正模式的频率都是实数，则晶格对于小形变是稳定的；否则晶格是不稳定的. 这是因为虚数频率意味着发生小位移后系统会随时间按指数方式遭到破坏，而不是围绕平衡位形作振荡运动. 我们已经看到长声学波实质上是由弹性性质确定的；均匀形变下的稳定性事实上保证了长格波的频率是实数.

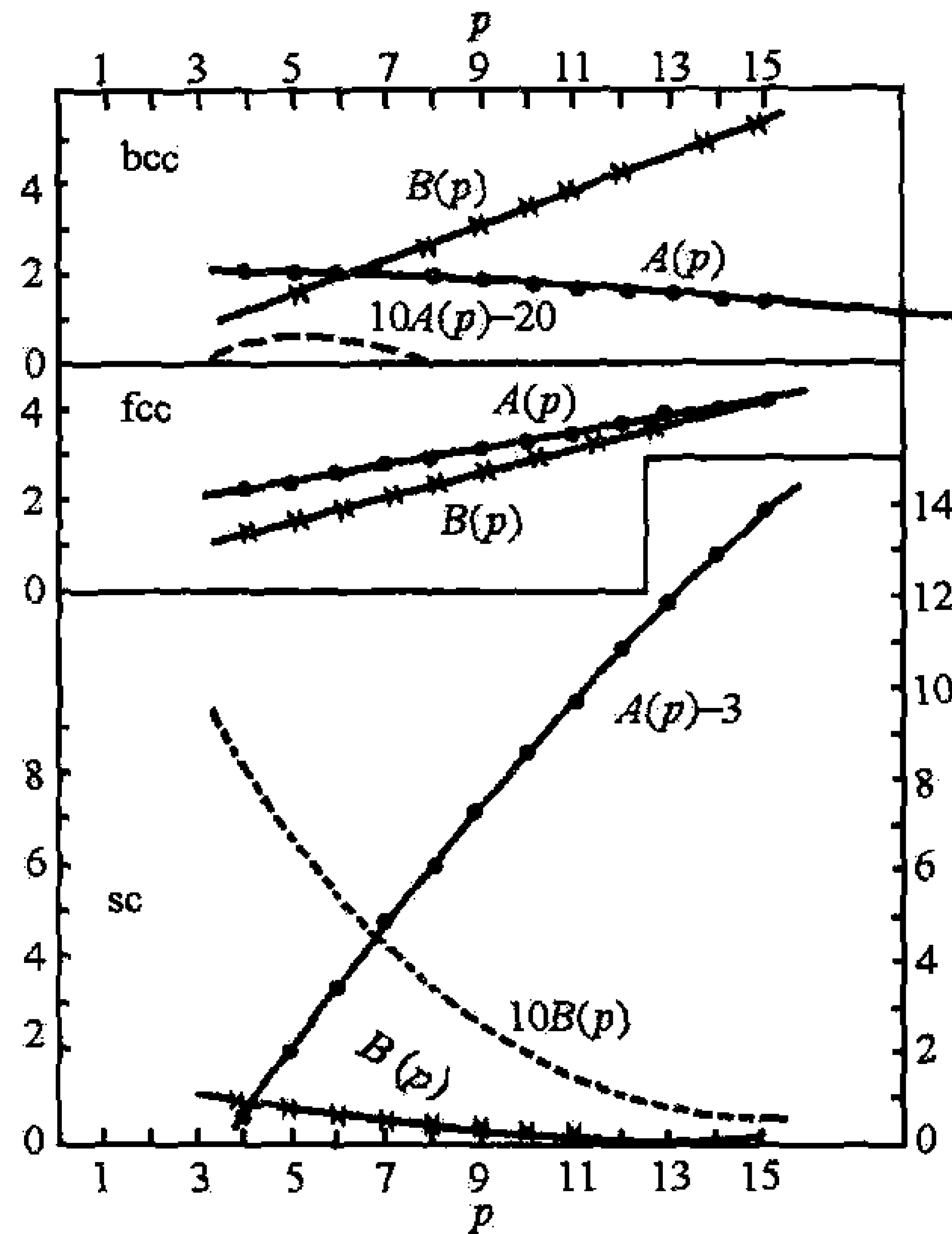


图 25 (12.44)式中的函数 $A(p)$,$B(p)$

在第 6 节中我们曾引用这样的结果,即简正振动的频率由 (6.14)式

$$\left| C_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ k\,k' \end{pmatrix} - \omega^2 \delta_{\alpha\beta}\delta_{kk'} \right| = 0$$

所确定.为使 ω^2 的解为正值,条件是 $3n\times3n$ 矩阵

$$\left[C_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ k\,k' \end{pmatrix} \right]$$

的所有主子式都应当是正的.要使晶格对所有小形变都是稳定的,上述条件必须对波数矢量 $\mathbf{y}$ 的所有值都得到满足.这个问题已由玻恩①对全同粒子线性链模型作过考虑.发现如果最近邻间相互作用势的二阶导数是正的,而其他近邻间的相应值为负的,则由均匀形变下的稳定性可以得到所有振动波的稳定性.如我们已经看到的,上述关于相互作用势的规定大概在实际上总是成立的.鲍尔(S. C. Power)②发展了一种三维模型,她特别考虑了 fcc 晶格.对于这种晶格,她证明如果只考虑最近邻相互作用的话,均匀形变下的稳定性也就保证了所有形变下的稳定性.

13 相对稳定性与多形性

单靠力学稳定性的考虑不足以确定晶体的实际结构.实际结构是由吉布斯

① M. Born, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **36**, 160 (1940), Appendix.

② S. C. Power, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **38**, 62 (1942).

(Gibbs)自由能(常称为总自由焓)

$$U + pV - TS \tag{13.1}$$

确定的;热力学上最稳定的结构具有最低的自由能.

在零压和绝对零度温度下,固体即以能量最低的结构结晶.由于不同的结构常常只具有稍高一点的能量,所以关于不同结构间相对稳定性的理论讨论常带有相当的不确定性,在具体的个别情形中并不总是成功的.我们不打算就此作一全面综述[①],而是通过讨论几个简单的例子来说明在确定晶体结构中某些重要的因素.

对于对称性足够高从而不呈现偏振效应的结构,马德隆能量和重叠能是最重要的能量项.因此洪德(F. Hund)[②]在考虑同类晶格之间的相对稳定性时,只计入了这些能量项.作为例子,我们来考虑 X^+Y^- 类型离子化合物的三种结构 CsCl, NaCl 和 ZnS 的相对稳定性(ZnS 的闪锌矿结构和红锌矿结构实质上没有什么区别,故在以下的讨论中忽略这种差别).我们将以稍许简化的形式来介绍洪德的思想.即我们只计入最近邻间的重叠能;且对重叠能采用负幂次表达式(3.1a).每个元胞能量可写成

$$u = -\frac{\alpha(ze)^2}{r} + \frac{M\lambda_{+-}}{r^n}, \tag{13.2}$$

其中马德隆常数,这里记为 α 以及配位数 M,对于上述三种结构分别取值如下:

	CsCl	NaCl	ZnS[③]
α	1.7627	1.7476	1.6381,
M	8	6	4.

(13.3)

忆及平衡条件

$$\left(\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r}\right)_{r_0} = 0, \tag{13.4}$$

我们得到

$$u(r_0) = -\left(\frac{\alpha^n}{M}\right)^{1/(n-1)} \left\{\left(\frac{n-1}{n}\right)\left[\frac{(ze)^{2n}}{n\lambda_{+-}}\right]^{1/(n-1)}\right\}. \tag{13.5}$$

由于第二个因子对所有结构都相同,相对稳定性仅依赖于 α^n/M 的值;具有最大的 α^n/M 值的结构最稳定.当 n 很小时,α^n/M 的相对大小主要取决于 M,所以在这种极端情形下我们得到稳定性的顺序(从最稳定到最不稳定)为

ZnS, NaCl, CsCl (小 n).

---

① 更全面的综述见 L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, chap. x (2nd ed., Cornell Univ. Press (1948)).

② F. Hund, *Zeit. f. Phys.* **34**, 833 (1925).

③ 这里的值是指闪锌矿结构的情形;对于红锌矿结构,$\alpha = 1.639$, $M = 4$.

另一方面，当 n 足够大时，α 的作用占优势，上面的顺序则刚好反过来：



CsCl，NaCl，ZnS （大 n）.

令 α, M 和 α', M' 表示两种不同结构的常数. 考虑由下式定义的数 p：

$$\frac{\alpha^p}{M}=\frac{\alpha'^p}{M'}. \tag{13.6}$$

显然，当 $n>p$ 时某种结构比较稳定，而当 $n<p$ 时另一种更为稳定. 把(13.6)式写成

$$p=\frac{\log(M/M')}{\log(\alpha/\alpha')},$$

则可立即计算出三对结构 ZnS-NaCl，ZnS-CsCl，和 NaCl-CsCl 的 p 值；其结果为

	ZnS-NaCl	ZnS-CsCl	NaCl-CsCl
p	6.3	9.5	33.

根据这些值以及关于极端的 n 值下相对稳定性的知识，我们可以制成下面的表：

$$\left.\begin{array}{ll} n<6.3 & \text{ZnS, NaCl, CsCl;} \\ 6.3<n<9.5 & \text{NaCl, ZnS, CsCl;} \\ 9.5<n<33 & \text{NaCl, CsCl, ZnS;} \\ 33<n & \text{CsCl, NaCl, ZnS;} \end{array}\right\} \tag{13.7}$$

这里三种结构按稳定性降低的次序排列. 我们注意到按这种简单理论，当 n 值在 6.3 和 33 之间时，NaCl 结构是最稳定的.

表 24 中一系列双原子盐的实际结构以相应的配位数表示（CsCl 为 8，NaCl 为 6，ZnS 为 4）. NaCl 结构的优势显然与指数 n 一般在 10 左右的事实相关（参看第 3 节）.

虽然一般来说上述理论被表 24 中所列的观测结构所首肯，但并不是在所有具体的个别情形中它都适用. 显然在上述基础上考虑具有 CsCl 结构的盐是不可能的；因为所需要的 n 值将要大于 30. 同时如下面马上会看到的，对于一般解释为由于 n 值较小而形成的 ZnS 结构实际上也不适用.

表 24 双原子离子晶体的晶体结构*

	F 1.36	Cl 1.81	Br 1.95	I 2.11		O 1.40	S 1.84	Se 1.98	Te 2.21
Li 0.60	6	6	6	6	Be 0.31	4 0.22	4 0.17	4 0.16	4 0.14
Na 0.95	6	6	6	6	Mg 0.65	6 0.47	6 0.36	6 0.33	4 0.30
K 1.33	6	6	6	6	Ca 0.99	6 0.71	6 0.54	6 0.50	6 0.45
Rb 1.49	6	6	6	6	Sr 1.13	6 0.81	6 0.62	6 0.57	6 0.51

（续表）

	F 1.36	Cl 1.81	Br 1.95	I 2.11		O 1.40	S 1.84	Se 1.98	Te 2.21
Cs 1.69	6	8	8	8	Ba 1.35	6	6	6	6
						0.97	0.73	0.68	0.61
Cu 0.96	••	4	4	4	Zn 0.74	4	4	4	4
Ag 1.26	6	6	6	4	Cd 0.97	6	4	4	4
					Hg 1.10	••	4	4	4
Tl ••	••	8	8	8	Mn ••	6	6(4)	6(4)	••
					Fe ••	6	••	••	••
					Co ••	6	••	••	••
					Ni ••	6	••	••	••
					Pb ••	••	6	6	6

* 在离子旁边给出泡令的晶体半径，且对碱土化合物在配位数下给出半径比(r_+/r_-).

如果负离子比正离子大，则次近邻间的重叠能不再能忽略. 次近邻间相互作用的最重要影响可以粗略地通地把离子当成刚性球来估计. 在这个粗略的模型中，能量简单地等于马德隆项

$$-\frac{\alpha(ze)^2}{r};$$

离子半径有效地取代了重叠力的作用，它决定最近邻距离 r 的值，因而也决定能量的值. 为了考察半径如何影响能量，让我们想象 r_+ 从 $r_+=r_-$ 开始逐步缩小，而 r_- 保持不变(r_+，r_- 分别是正负离子的半径). 对于每一种特殊结构都存在一个临界的半径比值 $\rho=r_+/r_-$，此时负离子作为次近邻而相互接触上. 很明显在达到这一临界比之前，最近邻距离为 $r=r_++r_-$；相应的能量

$$-\frac{\alpha(ze)^2}{(r_++r_-)}$$

即随 r_+ 缩小而下降. 而且，一旦 r_+ 缩小到 ρr_- 值以下，晶格的尺寸就变成由次近邻距离 $2r_-$ 确定的常数. 相应地，能量维持在常数值

$$-\frac{\alpha(ze)^2}{r_-(1+\rho)}.$$

现在让我们来比较上述三种结构的能量. 很容易得到三种结构的临界比值为

	CsCl	NaCl	ZnS
ρ	$\sqrt{3}-1=0.732$	$\sqrt{2}-1=0.414$	$\sqrt{\frac{3}{2}}-1=0.225.$

当 $r_+>(\sqrt{3}-1)r_-$ 时次近邻互不接触. 在所有三种结构中最近邻距离均为 r_++r_-. 从而相应的晶格能量值正比于马德隆常数；所以稳定性递减的次序为

CsCl，NaCl，ZnS.

当 $r_+<(\sqrt{3}-1)r_-$ 时，CsCl 结构的能量保持在常数值

$$-\frac{1.7627(ze)^2}{1.7321r_-},\tag{13.8}$$

而 NaCl 和 ZnS 结构的能量为

$$-\frac{1.7476(ze)^2}{r_++r_-},\tag{13.9}$$

$$-\frac{1.6381(ze)^2}{r_++r_-},\tag{13.10}$$

它们仍随 r_+ 的缩小而继续下降. 令(13.8)与(13.9)式相等，我们得到

$$\frac{r_+}{r_-}=\frac{1.7321\times1.7476}{1.7627}-1=0.717.\tag{13.11}$$

当半径比值小于此值时，NaCl 将变得比 CsCl 结构更加稳定. 类似地建立(13.8)与(13.10)式的等式则看出当半径比值小于

$$\frac{r_+}{r_-}=\frac{1.6381\times1.7321}{1.7627}-1=0.609\tag{13.12}$$

时，ZnS 结构也将变得比 CsCl 结构更为稳定. 当 $r_+<(\sqrt{2}-1)r_-$ 时，NaCl 结构的能量不再降低，从而 ZnS 最终变得最为稳定. 基于同样的论证，我们发现当半径比小于

$$\frac{r_+}{r_-}=\frac{1.6381\times1.4142}{1.7476}-1=0.325\tag{13.13}$$

时，ZnS 结构变得比 NaCl 结构更加稳定. 利用(13.11)，(13.12)和(13.13)式，发现对各种半径比值可以将三种结构按稳定性递减的次序排列如下：

$$\left.\begin{array}{ll}0.717<\dfrac{r_+}{r_-} & \text{CsCl, NaCl, ZnS;}\\[2ex] 0.609<\dfrac{r_+}{r_-}<0.717 & \text{NaCl, CsCl, ZnS;}\\[2ex] 0.325<\dfrac{r_+}{r_-}<0.609 & \text{NaCl, ZnS, CsCl;}\\[2ex] \dfrac{r_+}{r_-}<0.325 & \text{ZnS, NaCl, CsCl.}\end{array}\right\}\tag{13.14}$$

表 24 中引用了离子的泡令晶体半径. 对于碱土离子还给出了相应的半径比值. ZnS 结构的出现和法则(13.14)间的严格关系清楚地表明对于这些化合物来说，ZnS 结构的稳定性一定在很大程度上是由于次近邻间的强烈排斥.

显然(13.7)和(13.14)式只是各表示了一种对于相对稳定性的考虑来说是重要的特殊因素. 而且实际上即使我们把这两种因素都考虑进去，也不能期望能解释所有个别情形下观测到的结构. 事实上，迄今所有理论计算均无法正确地求出三种

铯盐的 CsCl 结构的稳定性. 尤其梅(A. May)[①]利用玻恩、迈耶和哈金斯的能量公式对 CsCl 晶体作了这种计算;我们记得(见第 3 节)在玻恩等人的能量公式中不但有次近邻的重叠能,也包含偶极和四极的范德瓦尔斯势. 梅发现若取 NaCl 结构,其能量会比 CsCl 结构低 1%. 在 718K,CsCl 晶体发生从 CsCl 到 NaCl 结构的相变. 他假定这两种结构的能量差近似等于相变潜热,则发现迈耶所估计的范德瓦尔斯势至少必须提高到 3.5 倍才能正确地得出该能量值. 由于迈耶的估计不至于有这样严重的误差,梅的结果表明如果要正确地解释 CsCl 结构的稳定性,还必须考虑进一步的物理因素.

铯盐决不是精细理论计算无法解释晶体结构观测结果的唯一例子. 迈耶[②]对于 Ag 和 Tl 的卤化物观测到的结构和假想的结构都计算了它们的晶格能. 发现对于 AgI,TlCl 和 TlBr,假想结构的能量计算值比较低. 在 AgI 的情形中,晶格常数及内聚能的计算值与经验值相差如此悬殊,致使迈耶认为其结果明确地表明在晶体中已部分地形成了价键. 这种可能性使得我们很难从理论上比较确定地预言稳定结构.

在绝对零度和零压下最稳定的结构当然未必在各种温度和压力条件下都是稳定的. 事实上布里奇曼(P. W. Bridgman)关于高压现象的广泛研究[③]表明,发生多形相变(包含结构变化的相变)的情形是常见的;至 1931 年为止检验过的 150 多种物质中约有 40 种在 20～200℃ 温度范围内和 12 000 kg/cm² (1.033 kg/cm² = 1 atm)压强以下观测到这种相变. 让我们来考虑绝对温度零度时高压下多形性的可能性. 在 $T=0$ K 时吉布斯自由能(13.1)式简化为下面的量(焓):

$$U + pV. \tag{13.15}$$

如果在压强 p 下发生转化为另一种结构的多形相变,那么这两种结构在此压强下应处于热力学平衡,其相应的自由能必然相等:

$$U + pV = U' + pV', \tag{13.16}$$

式中 U',V'表示第二种结构的能量和体积. 把(13.16)式写成

$$p = \frac{U' - U}{V - V'}. \tag{13.17}$$

(13.17)式右方当然是压强的函数. 但作为一级近似,我们可以简单地忽略掉此式右方对压强的依赖关系而采用零压下相应的值

$$p \cong \frac{U_0' - U_0}{V_0 - V_0'}, \tag{13.18}$$

① A. May, *Phys. Rev.* **52**, 339 (1937); *Phys. Rev.* **54**, 629 (1938).

② J. E. Mayer, *Journ. Chem. Phys.* **1**, 327 (1933).

③ P. W. Bridgman, *The Physics of High Pressure*, chap. viii (Bell & Sons, London (1949)).

式中角标 0 表示在零压下的值. 下面将看出(13.18)式是一个粗略然而可用的近似.

让我们再一次取双原子化合物 X^+Y^- 为例,并采用简单的能量表达式(13.2).从平衡条件和(13.2)式立即可得零压下的最近邻距离为

$$r_0 = \left(\frac{nM\lambda_{+-}}{\alpha(ze)^2}\right)^{1/(n-1)}, \tag{13.19}$$

且单位元胞的能量可写成

$$u(r_0) = -\frac{\alpha(ze)^2}{r_0}\left(\frac{n-1}{n}\right). \tag{13.20}$$

由于元胞体积正比于最近邻距离的三次方,我们把两种结构单位元胞的体积分别记为 sr^3 和 $s'r'^3$. 这样将(13.19)和(13.20)两式代入(13.18)式,即可得到关于转变压强的下列近似式:

$$p \cong \frac{\alpha(ze)^2}{sr_0^4}F_n, \tag{13.21}$$

其中 F_n 的定义为

$$F_n = \left(\frac{n-1}{n}\right)\left\{\frac{1-\left(\frac{\alpha'}{\alpha}\right)^{n/(n-1)}\left(\frac{M}{M'}\right)^{1/(n-1)}}{1-\frac{s'}{s}\left(\frac{M'\alpha}{M\alpha'}\right)^{3/(n-1)}}\right\},$$

式中带撇和不带撇的量分别表示高压和低压下晶格的参数.

前面已经看到,根据简单的能量表达式(13.2),实际上所有离子化合物 X^+Y^- 在 $p=0$ 时都应具有 NaCl 结构. 因此建立在 (13.2)式基础上的(13.21)式最多也只适用于当 $p=T=0$ 时实际结构为 NaCl 型的情形. 因而我们考虑向 ZnS 和 CsCl 结构发生多形相变的可能性. 表 25 中列出相应于若干指数值 n 的这种相变的 F_n 值. 从 NaCl→ZnS 相变的负的 F_n 值得到相应的相变压强是负的. 换句话说,在零压下具有 NaCl 结构的一个晶体只有在受到张力时才会发生多形相变而转变为 ZnS 结构. 与此相反,NaCl→CsCl 相变的正的 F_n 值说明这种相变将在压强下发生.

表 25　F_n 值(见(13.21)式)

相变	s	s'	$n=7$	8	9	10	11
NaCl→ZnS	2	$16/3\sqrt{3}$	−0.022	−0.043	−0.055	−0.064	−0.070
NaCl→CsCl	2	$8/3\sqrt{3}$	0.28	0.20	0.16	0.13	0.11

采用表 9 中给出的 n 和 r_0 值(记住 $n=r_0/\rho-1$,第 22 页)以及从表 25 用插值法求得的相应的 F_n 值,我们可以很容易地利用(13.21)式计算卤化碱发生 NaCl→CsCl 相变的压强. 用这种方式计算的相变压强列在表 26 中.

在迄今所达到的压强范围(最高 100,000 kg/cm²)内,只发现了 6 种卤化碱晶体的多形相变.实验温度为 20～200℃.发现相变压强实际上与温度无关(其他晶体一般不是这种情形).因此相当有把握假定绝对温度零度时的相变压强与高温时的值无明显差别.实验测量的相变压强值也在表 26 中给出.我们看到理论值与实验值在定量上并不一致.根据 CsCl,CsBr 和 CsI 在低温下实际上是以 CsCl 结构结晶的事实(而理论预言是 NaCl 结构),我们可以猜想这些盐的 NaCl-CsCl 转变实际上是在负压下发生的.也就是说,这些盐的理论相变压强(在代数上)太高了.表 26 说明铷盐的情形也是如此.对钾盐来说,理论与实验值粗略相等.实验上直到压强高达 100 000 kg/cm² 也未发现 NaI 的相变,因而基本上可以肯定在这个范围内没有任何一种 Na 盐和 Li 盐会发生相变.即对这些盐来说理论相变压强太低了.上述事实说明了一种系统的趋势,即理论相变压强对较重金属的盐来说太高,而对较轻金属的盐来说太低.

表 26　卤化碱中多形相变的压强　　(压强单位: kg/cm²)

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
F^- (13.21)式	310 000	200 000	88 000	68 000	35 000
Cl^- (13.21)式	140 000	74 000	36 000	31 000	..
实验值	..	20 000	20 000	5 500	..
雅各布斯	..	..	74 000	39 000	..
Br^- (13.21)式	105 000	53 000	29 000	25 000	..
实验值	..	..	19 000	5 000	..
雅各布斯	..	..	59 000	30 000	..
I^- (13.21)式	68 000	39 000	21 000	15 000	..
实验值	..	..	18 000	4 000	..
雅各布斯	..	..	49 000	22 000	..

我们应当期望加入范德瓦尔斯势的考虑后会使理论结果向正确方向得到校正,这是因为根据梅的结果,范德瓦尔斯势显然更利于 CsCl 结构而不是 NaCl 结构.由于从锂盐到铯盐范德瓦尔斯势迅速增长,所以同轻金属盐的情形相比,它对重金属盐相变压强起降低的作用.这种预计见于雅各布斯(R. B. Jacobs)①的计算,他在计算中采用了玻恩、迈耶和哈金斯的能量表达式.他的结果也在表 26 中给出.其值与观测值的符合程度并未改善,但这些值确实显示出相变压强从铯盐到锂盐有更明显的增加.特别是,他发现在 NaI 中不应发生相变.勒夫丁②也计算了卤

① R. B. Jacobs, *Phys. Rev.* **54**, 468 (1938).

② Per-Olav Löwden, Univ. Uppsala Diss (Almqvist und Wiksells Boklryekeri, A. B., Uppsala, 1948), *Theoretical Investigation into Some Properties of Ionic Crystals*.

化碱晶体的相变压强，他在某些情形中采用直接的波动力学方法，其余则采用指数型重叠势．其结果实际上与上面以(13.21)式计算的值一样．这种一致性显然是由于在这两种处理中都忽略了次近邻间的重叠能和范德瓦尔斯势．

可以很容易地证明并非(13.21)式中包含的近似造成了理论与实验结果的差异．以一级近似引入(13.17)式右方的压强依赖关系，我们可以得到相变压强的二级近似．将

$$p=-\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}v}$$

对体积差 $v-v_0$ 展开，我们得到一般近似下

$$p=-\left(\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}v^2}\right)_0(v-v_0),$$

或

$$v=v_0-\frac{p}{(\mathrm{d}^2u/\mathrm{d}v^2)_0}. \tag{13.22}$$

类似地，通过展开能量 u，可得到

$$u=u_0+\frac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}v^2}\right)_0(v-v_0)^2=u_0+\frac{1}{2}\frac{p^2}{(\mathrm{d}^2u/\mathrm{d}v^2)_0}, \tag{13.23}$$

式中 $v-v_0$ 已借助于(13.22)式消去．微分(13.2)式，得

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}v^2}\right)_0=\frac{r_0^2}{9v_0^2}\left\{-\frac{2\alpha(ze)^2}{r_0^3}+\frac{M\lambda_{+-}n(n+1)}{r_0^{n+2}}\right\}.$$

以(13.19)式消去此式中的 λ_{+-} 后与(13.20)式相比较，可证明

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}v^2}\right)_0=-\frac{nu_0}{9v_0^2}. \tag{13.24}$$

将(13.22)，(13.23)式代入(13.17)式，得到

$$p=\frac{u_0'-u_0-\dfrac{4.5p^2}{n}\left[\dfrac{v_0'^2}{u_0'}-\dfrac{v_0^2}{u_0}\right]}{v_0-v_0'-\dfrac{9p}{n}\left[\dfrac{v_0'^2}{u_0'}-\dfrac{v_0^2}{u_0}\right]}. \tag{13.25}$$

如果取

$$\Delta u_0=u_0'-u_0,\quad \Delta v_0=v_0'-v_0,$$

近似地有

$$\frac{v_0'^2}{u_0'}-\frac{v_0^2}{u_0}=\frac{2v_0\Delta v_0}{u_0}-\frac{v_0^2\Delta u_0}{u_0^2}.$$

因而(13.25)式可以改写成

$$p=\left(\frac{\Delta u_0}{-\Delta v_0}\right)\left\{\frac{1-\dfrac{4.5p^2}{n}\left[\dfrac{2v_0}{u_0}\left(\dfrac{\Delta v_0}{\Delta u_0}\right)-\dfrac{v_0^2}{u_0^2}\right]}{1+\dfrac{9p}{n}\left[\dfrac{2v_0}{u_0}-\dfrac{v_0^2}{u_0^2}\left(\dfrac{\Delta u_0}{\Delta v_0}\right)\right]}\right\}. \tag{13.26}$$

由于在目前的标记中一级近似 p^0 由下式给出：

$$p^0=\left(\frac{\Delta u_0}{-\Delta v_0}\right), \tag{13.27}$$

可见二级近似与一级近似的差别在于(13.26)式的第二个因子. 在这个校正因子中，让我们以一级近似 $p^0=-(\Delta u_0/\Delta v_0)$取代 p；这样就得到校正因子近似为

$$\left\{\frac{1+\dfrac{4.5}{n}\left[\dfrac{2p_0v_0}{u_0}+\left(\dfrac{p_0v_0}{u_0}\right)^2\right]}{1+\dfrac{9}{n}\left[\dfrac{2p_0v_0}{u_0}+\left(\dfrac{p_0v_0}{u_0}\right)^2\right]}\right\}\cong 1-\frac{4.5}{n}\left[\frac{2p_0v_0}{u_0}+\left(\frac{p_0v_0}{u_0}\right)^2\right].$$

比较(13.20)与(13.21)式，我们发现

$$\frac{p_0v_0}{u_0}=-\frac{nF_n}{n-1}.$$

因而校正因子可以写成

$$1+\frac{9}{(n-1)}F_n-\frac{4.5n}{(n-1)^2}F_n^2.$$

根据表 25 给出的 F_n 值我们看到一级近似可能包含 10%～30%的误差；这种不精确的程度显然还不足以解释表 26 中给出的理论与实验值的巨大差异.

第二篇

普 遍 理 论

第四章　量子力学基础

14　分子系统的量子力学[①]

让我们来考虑一个由核与电子构成的系统，以大写字母标记核的性质（质量 M，坐标 X，动量 P），以小写字母标记电子的性质（m,x,p）. 核的动能为算符

$$T_N = \sum \frac{1}{2M}P^2 = -\sum \frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\partial^2}{\partial X^2}\right), \tag{14.1}$$

电子动能为

$$T_E = \sum \frac{1}{2m}p^2 = -\sum \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right). \tag{14.2}$$

以 $U(x,X)$ 代表核与电子总的库仑能，进而引入缩写

$$T_E + U = H_0\left(x, \frac{\partial}{\partial x}, X\right). \tag{14.3}$$

注意 H_0 并不包含核的动量 P，它可以看成是核固定的情形下电子的哈密顿量. 由于核的动能通常因其质量大而较小，可以把 H_0 当做系统实际哈密顿量的零级近似：

$$H = T_E + U + T_N = H_0 + T_N, \tag{14.4}$$

此式可用微扰理论的方法求解，即把 T_N 当做小量.

展开参数显然必须是质量比 m/M_0 的某一幂次，这里 M_0 可取作任一种核的质量或核的平均质量. 已发现正确的选择是

$$\kappa = \left(\frac{m}{M_0}\right)^{\frac{1}{4}}. \tag{14.5}$$

这样我们写出

$$T_N = \kappa^4 H_1\left(\frac{\partial}{\partial X}\right), \quad H_1\left(\frac{\partial}{\partial X}\right) = -\sum\left(\frac{M_0}{M}\right)\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial X^2}\right). \tag{14.6}$$

但 H_1 的大小并不是 H_0 的数量级，下面马上会看出这一点.

现在总哈密顿量(14.4)式的形式为

$$H = H_0 + \kappa^4 H_1. \tag{14.7}$$

---

① M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. d. Phys.* **84**, 457 (1927).

薛定谔(Schrödinger)方程为

$$(H-E)\psi(x,X)=0. \tag{14.8}$$

让我们假定当核处于任意固定位置时电子运动的方程

$$(H_0-E^0)\phi(x,X)=0 \tag{14.9}$$

已经解出.本征值和本征函数都依赖于作为参数的核坐标,因而可记为

$$E^0=\Phi_n(X);\quad \phi=\phi_n(x,X), \tag{14.10}$$

其中 n 是**电子量子数**.如函数(14.10)对于某一核位形 X^0 及所有近邻位形为已知的,我们将试图在假定核运动局限在 X^0 的小近邻范围,从而 $X-X^0$ 可被认为是小量的条件下,求解精确方程(14.8).这个假定可以表述为

$$X-X^0=\kappa u \tag{14.11}$$

并用 u 作为核坐标.下面将看到只要基本位形 X^0 选择恰当,就可以始终采用微扰方法.展开函数(14.10),可得到

$$\left.\begin{aligned}\Phi_n(X)&=\Phi_n(X^0+\kappa u)=\Phi_n^{(0)}+\kappa\Phi_n^{(1)}+\kappa^2\Phi_n^{2(2)}+\cdots,\\ \phi_n(x,X)&=\phi_n(x,X^0+\kappa u)=\phi_n^{(0)}+\kappa\phi_n^{(1)}+\kappa^2\phi_n^{(2)}+\cdots.\end{aligned}\right\} \tag{14.12}$$

我们注意到 $\Phi_n^{(0)},\phi_n^{(0)}$ 与 u 无关,$\Phi_n^{(1)},\phi_n^{(1)}$ 是 u 的线性函数,$\Phi_n^{(2)},\phi_n^{(2)}$ 是 u 的二次函数,等等.可以类似地写出

$$\begin{aligned}H_0(x,\partial/\partial x,X)&=H_0(x,\partial/\partial x,X^0+\kappa u)\\&=H_0^{(0)}+\kappa H_0^{(1)}+\kappa^2H_0^{(2)}+\cdots,\end{aligned} \tag{14.13}$$

式中 $H_0^{(r)}$ 是对于 x 的算符,又是 u 的齐次函数(级次由角标标记).将(14.12)和(14.13)式代入(14.9)式,并使 κ 的各幂次的系数均等于零,我们就得到下面的一系列方程:

$$\left.\begin{aligned}&(\mathrm{a})\quad (H_0^{(0)}-\Phi_n^{(0)})\phi_n^{(0)}=0,\\ &(\mathrm{b})\quad (H_0^{(0)}-\Phi_n^{(0)})\phi_n^{(1)}=-(H_0^{(1)}-\Phi_n^{(1)})\phi_n^{(0)},\\ &(\mathrm{c})\quad (H_0^{(0)}-\Phi_n^{(0)})\phi_n^{(2)}=-(H_0^{(1)}-\Phi_n^{(1)})\phi_n^{(1)}\\ &\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad -(H_0^{(2)}-\Phi_n^{(2)})\phi_n^{(0)},\\ &\cdots\cdots\end{aligned}\right\} \tag{14.14}$$

由于

$$\frac{\partial}{\partial X}=\frac{1}{\kappa}\frac{\partial}{\partial u}, \tag{14.15}$$

由(14.1)式可知核动能只包含 κ^2 级次的一项,即

$$T_{\mathrm{N}}=\kappa^4H_1=\kappa^2H_1^{(2)};\quad H_1^{(2)}=-\sum\left(\frac{M_0}{M}\right)\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial u^2}\right). \tag{14.16}$$

把(14.16)和(14.13)式结合起来,我们得到系统精确的哈密顿量为

$$H = H_0^{(0)} + \kappa H_0^{(1)} + \kappa^2 (H_0^{(2)} + H_1^{(2)}) + \kappa^3 H_0^{(3)} + \cdots \tag{14.17}$$

如果波函数 $\psi(x,u)$ 实质上只在一个对于 u 和 x 的广延都差不多的范围中不为零，则一个关于 κ 的展开式中的不同系数可以认为具有同一数量级的大小. 我们将假定实际情形如此，并进而用通常的微扰方法求解精确的波动方程(14.8). 于是写出

$$\left.\begin{aligned} E &= \Phi_n^{(0)} + \kappa E_n^{(1)} + \kappa^2 E_n^{(2)} + \cdots, \\ \psi &= \psi_n^{(0)} + \kappa \psi_n^{(1)} + \kappa^2 \psi_n^{(2)} + \cdots. \end{aligned}\right\} \tag{14.18}$$

应用(14.17)和(14.18)式于波动方程中，即得到逐次的方程组

$$\left.\begin{aligned} &\text{(a)}\quad (H_0^{(0)} - \Phi_n^{(0)}) \psi_n^{(0)} = 0, \\ &\text{(b)}\quad (H_0^{(0)} - \Phi_n^{(0)}) \psi_n^{(1)} = -(H_0^{(1)} - E_n^{(1)}) \psi_n^{(0)}, \\ &\text{(c)}\quad (H_0^{(0)} - \Phi_n^{(0)}) \psi_n^{(2)} = -(H_0^{(1)} - E_n^{(1)}) \psi_n^{(1)} \\ &\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad -(H_0^{(2)} + H_1^{(2)} - E_n^{(2)}) \psi_n^{(0)}, \\ &\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \tag{14.19}$$

由(14.14)(a)式可知 $\phi_n^{(0)}(x) = \phi_n(x, X^0)$ 是零阶方程 (14.19)(a)的一个解. 但显然我们可以用 u 的一个任意函数去乘 $\phi_n^{(0)}$. 因而我们有

$$\psi_n^{(0)}(x,u) = \chi^{(0)}(u) \phi_n^{(0)}(x), \tag{14.20}$$

此处 $\chi^{(0)}(u)$ 暂时是完全任意的；但下面将看到它将由高阶方程所确定.

下面考虑一阶方程 (14.19)(b). 这个方程是关于 x 的线性非齐次微分方程；它有解的条件是非齐次部分(方程的右方)必须与齐次方程的解 $\phi_n^{(0)}$ 正交. 这样就必须有

$$\begin{aligned} &\int \phi_n^{(0)}(x) (H_0^{(1)} - E_n^{(1)}) \psi_n^{(0)}(x,u) \mathrm{d}x \\ &\quad = \chi^{(0)}(u) \int \phi_n^{(0)}(x) (H_0^{(1)} - E_n^{(1)}) \phi_n^{(0)}(x) \mathrm{d}x = 0. \end{aligned} \tag{14.21}$$

另一方面，以 $\phi_n^{(0)}$ 乘以(14.14)(b)并对 x 积分，我们得到

$$-\int \phi_n^{(0)} (H_0^{(1)} - \Phi_n^{(1)}) \phi_n^{(0)} \mathrm{d}x = \int \phi_n^{(0)} (H_0^{(0)} - \Phi_n^{(0)}) \phi_n^{(1)} \mathrm{d}x = 0. \tag{14.22}$$

以(14.21)与(14.22)式相比较，即有

$$\Phi_n^{(1)} = E_n^{(1)}. \tag{14.23}$$

本征值 E，并从而 $E_n^{(0)}, E_n^{(1)}, \cdots$，都必定是与 u 无关的常数，而 $\Phi_n^{(1)}$ 是 u 的线性齐次函数. 仅当 $\Phi_n^{(1)}$ 恒为零：

$$\Phi_n^{(1)} \equiv \sum_i \left(\frac{\partial \Phi_n(X)}{\partial X_i} \right)_{X^0} u_i \equiv 0,$$

(14.23)式才能满足. 换句话说，X^0 必然是一个平衡位形，即

$$\left(\frac{\partial \Phi_n(X)}{\partial X_i}\right)_{X^0} = 0. \tag{14.24}$$

对于按这个要求选择的 X^0，

$$E_n^{(1)} = 0. \tag{14.25}$$

将 $E_n^{(1)}=\Phi_n^{(1)}=0$ 代入(14.19)(b)和(14.14)(b)式之后，通过比较这两个方程我们发现$\chi^{(0)}(u)\phi_n^{(1)}(x,u)$是非齐次方程 (14.19)(b)的一个解. 可以对这个解加上相应的齐次方程任意一个解. 这样就有

$$\psi_n^{(1)} = \chi^{(0)}(u)\phi_n^{(1)}(x,u) + \chi^{(1)}(u)\phi_n^{(0)}(x), \tag{14.26}$$

式中$\chi^{(1)}$是 u 的一个任意函数.

将(14.25)和(14.26)式代入后，二阶方程(14.19)(c)变为

$$\begin{aligned}(H_0^{(0)} - \Phi_n^{(0)})\psi_n^{(2)} =& - H_0^{(1)}\chi^{(0)}\phi_n^{(1)} \\ & - (H_0^{(2)} + H_1^{(2)} - E_n^{(2)})\chi^{(0)}\phi_n^{(0)} - H_0^{(1)}\chi^{(1)}\phi_n^{(0)}.\end{aligned} \tag{14.27}$$

从这个方程减去$\chi^{(1)}$与(14.14)(b)式之积和$\chi^{(0)}$与(14.14)(c)式之积. 我们记得 $H_0^{(r)}$ 对 u 无作用，因而可把所得方程写为

$$\begin{aligned}(H_0^{(0)} - \Phi_n^{(0)})\{\psi_n^{(2)} - \chi^{(0)}\phi_n^{(2)} - \chi^{(1)}\phi_n^{(1)}\} \\ = - (H_1^{(2)} + \Phi_n^{(2)} - E_n^{(2)})\chi^{(0)}\phi_n^{(0)}.\end{aligned} \tag{14.28}$$

这个方程可解的条件是

$$\int \phi_n^{(0)}(H_1^{(2)} + \Phi_n^{(2)} - E_n^{(2)})\chi^{(0)}\phi_n^{(0)}\mathrm{d}x = 0;$$

或者，由于$(H_1^{(2)}+\Phi_n^{(2)}-E_n^{(2)})\chi^{(0)}$与 x 无关，该条件也可写成

$$(H_1^{(2)} + \Phi_n^{(2)} - E_n^{(2)})\chi^{(0)}(u) = 0. \tag{14.29}$$

如果近似在这一点不成立，则(14.29)式是决定核运动的方程. 将方程乘以 κ^2 以后，$\kappa^2 H_1^{(2)}$ 代表核的动能，$\kappa^2\Phi_n^{(2)}(u)$的作用则相当于核运动的势函数. $\kappa^2 E_n^{(2)}$ 是相应的本征值. 由于 $\Phi_n^{(2)}(u)$是核坐标的齐次二阶函数，方程导致核的简谐振动，下节中我们将对此作明确的讨论. 我们将把这个近似叫做**谐波近似**. 在谐波近似中，系统的波函数只确定到第一级；这个零级波函数为核波函数 $\chi^{(0)}(u)$ 与电子波函数 $\phi_n^0(x,X^0)$的乘积. 其本征值为(核位于 X^0 时)电子运动的本征值 $\Phi_n(X^0)$和在有效势 $\Phi_n^{(2)}(u)$下核振动的能量之和.

然而晶体的很多重要性质都直接与核在简谐势中运动的假设相悖. 为了讨论这些性质，必须考虑高级近似. 谐波近似提供给我们的是关于系统运动的非常简单的描述；即核在一个有效势函数下运动，而电子则在认为核固定在 X^0 点的情形下运动，它们对核的影响仅表现在(核的)有效势函数依赖于电子的量子

数 n. 在发展高级近似时,我们特别关注谐波近似的简单性在多大程度上还能保留.

关于高级近似的数学考虑在附录Ⅶ中给出. 可以证明波函数的二级项形式为

$$\psi_n^{(2)}(x,u)=\chi^{(0)}(u)\phi_n^{(2)}(x,u)+\chi^{(1)}(u)\phi_n^{(1)}(x,u)+\chi^{(2)}(u)\phi_n^{(0)}(x). \tag{14.30}$$

函数$\chi^{(1)}$和$\chi^{(2)}$满足微分方程

$$(H_1^{(2)}+\Phi_n^{(2)}-E_n^{(2)})\chi^{(1)}(u)=-(\Phi_n^{(3)}-E_n^{(3)})\chi^{(0)}(u), \tag{14.31}$$

$$(H_1^{(2)}+\Phi_n^{(2)}-E_n^{(2)})\chi^{(2)}(u)=-(\Phi_n^{(3)}-E_n^{(3)})\chi^{(1)}(u)-(\Phi_n^{(4)}+C-E_n^{(4)})\chi^{(0)}(u), \tag{14.32}$$

其中 C 是常数. 这样假如近似只到二级项为止,则波函数为

$$\begin{aligned}\psi_n(x,u)&=\psi_n^{(0)}+\kappa\psi_n^{(1)}+\kappa^2\psi_n^{(2)}\\&=\chi^{(0)}(u)\{\phi_n^{(0)}(x)+\kappa\phi_n^{(1)}(x,u)+\kappa^2\phi_n^{(2)}(x,u)\}\\&\quad+\kappa\chi^{(1)}(u)\{\phi_n^{(0)}(x)+\kappa\phi_n^{(1)}(x,u)\}\\&\quad+\kappa^2\chi^{(2)}(u)\{\phi_n^{(0)}(x)\}.\end{aligned} \tag{14.33}$$

加入高级项以后,我们可以在修正形式下以同等精度写出上述波函数

$$\psi_n(x,u)=(\chi^{(0)}(u)+\kappa\chi^{(1)}(u)+\kappa^2\chi^{(2)}(u))\phi_n(x,X). \tag{14.34}$$

这个波函数有一个简单的解释. 它的第一个因子描述核的运动,第二个因子说明当核运动时,电子的运动则基于核固定于其瞬时位置的背景上. 我们说电子是**绝热地**随核运动. 在一个绝热运动中,电子不从一个态跃迁到另外的态;但电子态本身由于核的位移而逐步发生畸变. 如果进一步取比上面更高级的近似,电子的运动将不再是绝热的;因此把上述近似称为**绝热近似**.

在绝热近似和谐波近似中一样,对于核运动存在一个有效势函数. 考察(14.29)式以及(14.31)和(14.32)式,发现这些方程与采用哈密顿量

$$H_1^{(2)}(\partial/\partial u)+\Phi_n^{(2)}(u)+\kappa\Phi_n^{(3)}(u)+\kappa^2[\Phi_n^{(4)}(u)+C] \tag{14.35}$$

而由微扰方法得到的方程组是完全一样的. 如以(14.35)式乘以 κ^2,则其第一项 $\kappa^2H_1^{(2)}$ 代表核的动能,其余项,即

$$\kappa^2\Phi_n^{(2)}(u)+\kappa^3\Phi_n^{(3)}(u)+\kappa^4[\Phi_n^{(4)}(u)+C],$$

可以理解为**有效势函数**. 我们注意到有效势函数包含了直到核位移四次方的项. 下面将会看到,所有重要的晶体性质至少可以从形式上以核按照这样一个势函数运动的假设为基础来理解.

附录Ⅶ中证明波函数的三级项形式为

$$\psi_n^{(3)}(x,u)=\chi^{(0)}(u)\phi_n^{(3)}(x,u)+\chi^{(1)}(u)\phi_n^{(2)}(x,u)$$
$$+\chi^{(2)}(u)\phi_n^{(1)}(x,u)+\chi^{(3)}(u)\phi_n^{(0)}(x)+F(x,u),\quad(14.36)$$

其中 $F(x,u)$是 x 和 u 的一个复杂函数，它因具有一个 $\phi_n^{(r)}(x,u)$类型的因子而不单独含 x. 所以一旦超出波函数的二级项(或哈密顿量的四次项)，谐波近似和绝热近似的简单特性就会失掉. 从而，举例来说，就不允许以一含有参数 κ 之五次或更高次幂的势函数为基础来形式地处理核的动力学问题(但请见附录Ⅷ).

对于正常尺度的分子，以上考虑必须加以修正；因为对这些分子来说，它们能够在空间中以与振动频率相同甚或更高数量级的频率自由转动. 在核坐标之中总有六个是描述平移和转动的，而且我们不能**先验地**假定它们约束在某些固定的值附近. 三个平移坐标当然是无关紧要的. 三个转动坐标在 T_N 中引入 κ^3 和 κ^4 的项，这样(14.16)式变为

$$T_N=\kappa^2H_1^{(2)}+\kappa^3H_1^{(3)}+\kappa^4H_1^{(4)}.$$

微扰方程的系统解即导致分子转动运动的波动方程以及转动、振动和电子运动间的相互作用.

然而人们熟知转动谱的能量项正比于转动惯量的倒数. 其值对于大分子变得极小，对于宏观固体则可完全忽略. 这种转动参数事实上失去了量子坐标的性质，并变成可以人为选择的量. 因此上面发展的理论是适于用来处理固体的. 但有可能晶体中近邻分子间束缚得很弱，因而分子可在晶体结构中转动. 这种转动当然与晶体结构整体的转动是十分不同的；如果结构中的各部分在一级近似下可以自由转动，那么就会出现一个特殊类型的简并问题. 虽然这种现象在实际问题中相当重要，且已由近似方法作过处理，但不宜在一个系统的理论中涉及. 以下的讨论中将不考虑这种特殊情形.

15 简正坐标

让我们在谐波近似的基础上考虑核的运动. 把核的有效势函数简单地记为 Φ. Φ 当然是针对一个特定的电子态；但它未必要明确地指定这个态. 系统中不同的核将以指数 $k=1,2,\cdots,n$ 来区分，n 是系统中核的总数. 仅当必须与电子的有关量相区分的少数情形中才用大写字母标记核的坐标、动量和质量. 一般即把第 k 个核的质量记为 m_k，其直角坐标记为 $x_\alpha(k)(\alpha=1,2,3)$，它相对于 $x_\alpha^0(k)$(上节中写成 X^0)的位移记做 $u_\alpha(k)$.

引入符号

$$\Phi_\alpha(k)=\left(\frac{\partial\Phi}{\partial x_\alpha(k)}\right)_0,\quad \Phi_{\alpha\beta}(k,k')=\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial x_\alpha(k)\partial x_\beta(k')}\right)_0,\quad(15.1)$$

式中指标 0 表示位形 $x_\alpha^0(k)$. 条件(14.24)变成

$$\Phi_\alpha(k) = 0, \tag{15.2}$$

它确定平衡位形 $x_\alpha^0(k)$. 有效势函数 Φ(近似于上节中的 $\kappa^2\Phi_n^{(2)}$)为

$$\Phi = \frac{1}{2}\sum_{k,k'}\sum_{\alpha,\beta}\Phi_{\alpha\beta}(k,k')u_\alpha(k)u_\beta(k'). \tag{15.3}$$

采用

$$D_{\alpha\beta}(k,k') = \frac{1}{(m_k m_{k'})^{\frac{1}{2}}}\Phi_{\alpha\beta}(k,k') \tag{15.4}$$

替代 $\Phi_{\alpha\beta}(k,k')$,以及采用**约化位移**

$$w_\alpha(k) = (m_k)^{\frac{1}{2}}u_\alpha(k) \tag{15.5}$$

替代 $u_\alpha(k)$,常常是方便的. 如果把(k,α)对看成单一指数,(15.4)式即定义一个 $3n\times 3n$ 矩阵 $\boldsymbol{D}$,我们将称之为**动力学矩阵**. 核运动的动能和势能显然可写成

$$T_{\mathrm{N}} = \frac{1}{2}\sum_k\sum_\alpha P_\alpha^2(k), \tag{15.6}$$

$$\Phi = \frac{1}{2}\sum_{k,k'}\sum_{\alpha,\beta}D_{\alpha\beta}(k,k')w_\alpha(k)w_\beta(k'), \tag{15.7}$$

式中

$$P_\alpha(k) = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial w_\alpha(k)} \tag{15.8}$$

代表相应于 $w_\alpha(k)$的正则动量. 我们注意以上各式中不显含核的质量;动力学矩阵和约化位移的引入正是为了实现这种简单性.

坐标 $w_\alpha(k)$之间通过 Φ 中的交叉积项而形成动力学耦合. 因此我们通过变换

$$q_j = \sum_k\sum_\alpha e_\alpha(k|j)w_\alpha(k) \tag{15.9}$$

引入一组新坐标 $q_j(j=1,2,\cdots,3n)$. 变换系数 $e_\alpha(k/j)$是这样确定的:考虑 $3n$ 个联立方程

$$w^2 e_\alpha(k) = \sum_{k'}\sum_\beta D_{\alpha\beta}(k,k')e_\beta(k'), \tag{15.10}$$

式中 $3n$ 个量 $e_\alpha(k)$是未知的,ω^2 由方程可解的条件来确定. 方程是线性齐次的;由代数中一个著名的定理知道,要使方程可解,其系数行列式必须为零(矩阵的**久期方程**;比较(6.14)式):

$$|D_{\alpha\beta}(k,k') - \omega^2\delta_{kk'}\delta_{\alpha\beta}| = 0. \tag{15.11}$$

(15.11)式是 ω^2 的一个 $3n$ 次方程. 让我们把解记为 ω_j^2, $j=1,2,\cdots,3n$. 对于这些 ω^2 值中的任意一个,(15.10)式给出一组 $e_\alpha(k)$,记为 $e_\alpha(k|j)$;这样 ω_j^2 和相应的 $e_\alpha(k|j)$满足方程

$$\omega_j^2 e_\alpha(k|j) = \sum_{k'}\sum_\beta D_{\alpha\beta}(k,k')e_\beta(k'|j). \tag{15.12}$$

以这种方式确定的量 $e_\alpha(k|j)$不是唯一的. 比如用一共同因子去乘以 $e_\alpha(k|j)$,并不

影响(15.12)式. 如果有些 $\omega_j^2(j=1,2,\cdots,3n)$ 值相同(简并),则关于 $e_\alpha(k|j)$ 的确定还会附加上新的任意性. 然而可以证明,满足(15.12)式的 $e_\alpha(k|j)$ 总可以这样来选择,使

$$\left.\begin{aligned}\sum_k\sum_\alpha e_\alpha(k|j)e_\alpha(k|j') &= \delta_{jj'},\\ \sum_j e_\alpha(k|j)e_\beta(k'|j) &= \delta_{\alpha\beta}\delta_{kk'}.\end{aligned}\right\} \tag{15.13}$$

事实上,如果不存在简并,则(15.12)与(15.13)式一起可以唯一地确定 $(3n)^2$ 个量 $e_\alpha(k|j)$. 如果存在简并,则在 $e_\alpha(k|j)$ 的选择中仍有某种任意性. 但对我们的目的来说,只要知道总是存在着同时满足(15.12)和(15.13)式的量 $e_\alpha(k|j)$ 就够了. 这样一组量(不管它是唯一可能的一组,还是很多可能的组中之一)即可用于规定变换(15.9). 量 $e_\alpha(k|j)$ 定义了一个以 (k,α) 和 j 为指数的 $3n\times3n$ 矩阵,两个指数都具有 $3n$ 个值. (15.13)式仅表明该矩阵是非退化的和正交的. 将(15.9)式乘以 $e_\beta(k'|j)$ 并对 j 求和,则利用(15.13)式可得逆变换

$$w_\beta(k') = \sum_j e_\beta(k'|j)q_j. \tag{15.14}$$

新坐标 q_j 即称为**简正坐标**.

简正坐标在动力学意义上是互相独立的. 借助于(15.9),(15.14),(15.13)和(15.12)式,我们发现动能(15.6)式和势能(15.7)式在以简正坐标表示时变为

$$T_{\mathrm{N}} = \frac{1}{2}\sum_j P_j^2, \tag{15.15}$$

$$\Phi = \frac{1}{2}\sum_j \omega_j^2 q_j^2, \tag{15.16}$$

式中

$$P_j = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q_j}. \tag{15.17}$$

上列各式中没有不同简正坐标的交叉项.

现在核运动的波动方程形式为

$$(T_{\mathrm{N}}+\Phi-\varepsilon)\chi = \left\{\sum_j \frac{1}{2}(P_j^2+\omega_j^2q_j^2)-\varepsilon\right\}\chi = 0. \tag{15.18}$$

由于哈密顿量 $T_{\mathrm{N}}+\Phi$ 是诸项之和,而每一项都只依赖于一个坐标,所以波动方程可按通常的办法分解. 具体来说,即令

$$\chi = \chi_1(q_1)\chi_2(q_2)\cdots\chi_j(q_j)\cdots\chi_{3n}(q_{3n}), \tag{15.19}$$

我们发现(15.18)式分解为方程组

$$\left\{\frac{1}{2}(P_j^2+\omega_j^2q_j^2)-\varepsilon_j\right\}\chi_j(q_j) = 0. \tag{15.20}$$

这里 ε 与 ε_j 的关系为

$$\varepsilon = \sum_{j=1}^{3n} \varepsilon_j. \tag{15.21}$$

(15.20)式是熟知的角频率为 ω_j 的谐振子的波动方程. 每一个可采纳的解由一个大于或等于零的整数量子数来表征. 如果把对应于 q_j 的量子数记为 v_j，则本征值 ε_j 可具有下列值：

$$\varepsilon_j(v_j) = \left(v_j + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_j, \quad v_j = 0,1,2,\cdots.$$

相应的波函数将记为

$$\chi(v_j, q_j), \quad v_j = 0,1,2,\cdots.$$

整个系统的一个态将由 $3n$ 个量子数$(v_1, v_2, \cdots, v_{3n})$全体来规定. 有时为简单起见，用一个字母来象征性地表示一组 $3n$ 个量. 即写成

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon(v) &\equiv \varepsilon(v_1, v_2, \cdots, v_{3n}) \\ &= \varepsilon_1(v_1) + \varepsilon_2(v_2) + \varepsilon_3(v_3)\cdots + \varepsilon_{3n}(v_{3n}), \\ \chi(v,q) &\equiv \chi(v_1, v_2, \cdots, q_1, q_2, \cdots) \\ &= \chi(v_1; q_1)\chi(v_2; q_2), \cdots, \chi(v_{3n}; q_{3n}). \end{aligned}\right\} \tag{15.22}$$

与从态 v 到另一态 v' 的跃迁相关联的(角)频率可定义为

$$\omega(v, v') = \frac{1}{\hbar}(\varepsilon(v) - \varepsilon(v')) = \sum_{j=1}^{3n}(v_j - v_j')\omega_j. \tag{15.23}$$

为了简单地描述一个跃迁，当 $v_j' = v_j, v_j \pm 1, v_j \pm 2, \cdots$ 时，我们就说振子 j 发生了 $0, \pm1, \pm2, \cdots$ 的跳跃. 当单一振子发生从 v 到 v' 的跃迁时，q 和 p 的矩阵元由下式给出：

$$\left.\begin{aligned} \langle v' |q| v\rangle &= \left(\frac{\hbar}{2\omega}\right)^{\frac{1}{2}} \{\delta_{v',v+1}(v')^{\frac{1}{2}} + \delta_{v'+1,v}(v)^{\frac{1}{2}}\}, \\ \langle v' |p| v\rangle &= \mathrm{i}\left(\frac{\hbar\omega}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \{\delta_{v',v+1}(v')^{\frac{1}{2}} - \delta_{v'+1,v}(v)^{\frac{1}{2}}\} \end{aligned}\right\} \tag{15.24}$$

(采用的是振子的实波函数). 可见仅当振子向上或向下跳跃 1 时，其 q 或 p 的跃迁矩阵元才不为零. 借助于(15.24)式，可以利用矩阵相乘而得出简正坐标(或者还有动量)任意乘积的矩阵元. 例如，关于矩的考虑证明下列法则是普遍成立的：仅对跃迁中振子 j 跳跃 $0, \pm2, \cdots, \pm\alpha$($\alpha$ 是偶数)或跳跃 $\pm1, \pm3, \cdots, \pm\alpha$($\alpha$ 是奇数)，以及振子 j' 跳跃 $0, \pm2, \cdots, \pm\beta$($\beta$ 是偶数)或跳跃 $\pm1, \pm3, \cdots, \pm\beta$($\beta$ 是奇数)等情形，$q_j^\alpha q_{j'}^\beta q_{j''}^\gamma$ 形式的乘积的跃迁矩阵元才不为零.

表 27 中收集了一些简单的简正坐标乘积的矩阵元. 一个跃迁显然可以由初态量子数 v 和跃迁频率 $\omega(v, v')$ 规定. 表中对于给定的 $\omega(v, v')$ 值，将矩阵元列为 v 的函数. 在表中还采用缩写

表 27 简正坐标乘积的矩阵元

$\omega_{vv'}$	0	$-\omega_j$	ω_j	$-2\omega_j$	$2\omega_j$	$-\omega_j-\omega_j'$	$\omega_j+\omega_{j'}$	$\omega_j-\omega_{j'}$
$\langle v' \| q_j \| v\rangle$	0	$c_j(v_j+1)^{\frac{1}{2}}$	$c_jv_j^{\frac{1}{2}}$	0	0	0	0	0
$\langle v' \| q_jq_{j'} \| v\rangle$	0	0	0	0	0	$c_jc_{j'}(v_j+1)^{\frac{1}{2}}$ $\times(v_{j'}+1)^{\frac{1}{2}}$	$c_jc_{j'}v_j^{\frac{1}{2}}v_{j'}^{\frac{1}{2}}$	$c_jc_{j'}v_{j'}^{\frac{1}{2}}(v_j+1)^{\frac{1}{2}}$
$\langle v' \| q_j^2 \| v\rangle$	$c_j^2(2v_j+1)$	0	0	$c_j^2(v_j+1)^{\frac{1}{2}}(v_j+2)^{\frac{1}{2}}$	$c_j^2v_j^{\frac{1}{2}}(v_j-1)^{\frac{1}{2}}$	0	0	0
$\langle v' \| q_jq_{j'}^2 \| v\rangle$	0	$c_jc_{j'}^2(2v_{j'}+1)$ $\times(v_j+1)^{\frac{1}{2}}$	$c_jc_{j'}^2(2v_j+1)v_j^{\frac{1}{2}}$	0	0	0	0	0
$\langle v' \| q_j^3 \| v\rangle$	0	$3c_j^3(v_j+1)^{\frac{3}{2}}$	$3c_j^3v_j^{\frac{3}{2}}$	0	0	0	0	0
$\langle v' \| q_j^4 \| v\rangle$	$3c_j^4(2v_j^2$ $+2v_j+1)$	0	0	$2c_j^4(2v_j+3)$ $\times(v_j+1)^{\frac{1}{2}}(v_j+2)^{\frac{1}{2}}$	$2c_j^4(2v_j-1)$ $\times v_j^{\frac{1}{2}}(v_j-1)^{\frac{1}{2}}$	0	0	0

$$c_j = \left(\frac{\hbar}{2\omega_j}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{15.25}$$

以节省空间.

16　振子系统的统计力学

分子系统物理上可观测的性质常常是对于热运动的平均值. 关于这种性质的讨论,**配分函数**

$$Z = \sum_l e^{-\varepsilon_l/kT} \quad (k\text{ 为玻尔兹曼常数}) \tag{16.1}$$

提供了一个方便的出发点;公式中的 l 是区分系统所有定态的量子数,ε_l 代表 l 态的本征值. 自由能与 Z 的关系为

$$F = -kT\ln Z, \tag{16.2}$$

由此可根据熟知的热力学公式得到熵 S 和能量 E:

$$\left.\begin{aligned} S &= -\frac{\partial F}{\partial T} = k\ln Z + \frac{kT}{Z}\frac{\partial Z}{\partial T}, \\ E &= F + TS = \frac{kT^2}{Z}\frac{\partial Z}{\partial T} = \frac{\sum_l \varepsilon_l e^{-\varepsilon_l/kT}}{\sum_l e^{-\varepsilon_l/kT}}. \end{aligned}\right\} \tag{16.3}$$

上面最后一式表明系统在 l 态的几率由所谓(归一的)玻尔兹曼因子给出:

$$W_l = \frac{e^{-\varepsilon_l/kT}}{\sum_l e^{-\varepsilon_l/kT}}. \tag{16.4}$$

现在考虑当 ε_l 依赖于某些宏观参数 f_α(例如外场分量)的情形. 如果系统处于 l 态,则实现一个小变化 δf_α 所需要的功为 $(\partial\varepsilon_l/\partial f_\alpha)\delta f_\alpha$. $\partial\varepsilon_l/\partial f_\alpha$ 可以看成是与参数 f_α 共轭的一个广义力. 它当然可能不是一个一般意义上的力;如果 f_α 是一个角度,则它的共轭力代表一个力矩,如果 f_α 是一个电场分量,则它的共轭力代表一个电矩的相应分量(见第 18 节). 一个力的观测值 F_α 是按照(16.4)式计算的热平均值

$$F_\alpha = \sum_l \frac{\partial\varepsilon_l}{\partial f_\alpha} W_l = \left(\frac{\partial F}{\partial f_\alpha}\right)_T. \tag{16.5}$$

由于至少需要 10^4 度数量级的温度才能有效地激发出较高的电子态(即相应的热概率(16.4)式可以与 1 相比),所以在写出一个分子系统的配分函数时,除最低的电子态外其他态均可略去. 这样把最低电子态(核位于平衡位形 X^0)的能量 Φ^0 加到核运动的本征值(15.22)式上,我们得到 ε_l 的表达式

$$\Phi^0 + \sum_j \hbar\omega_j\left(v_j + \frac{1}{2}\right). \tag{16.6}$$

此式中一组核振动量子数 $v(v_1, v_2, \cdots, v_{3n})$ 取代了(16.1)式中的量子数 l；于是(16.1)式中的求和是对所有 $3n$ 个量子数 $v_1, v_2, \cdots, v_{3n}$. 如引入缩写

$$\beta_j = \hbar\omega_j/kT, \tag{16.7}$$

即很容易发现在这种情形中配分函数可分解成许多个因子的乘积

$$Z = e^{-\Phi^0/kT}\prod_j e^{-\frac{1}{2}\beta_j} z_j, \tag{16.8}$$

式中 z_j 是没有零点能 $\frac{1}{2}\hbar\omega_j$ 的单个振子的配分函数，它可从下式：

$$z = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\beta v} = \frac{1}{1-e^{-\beta}} \tag{16.9}$$

把 β 代换成 β_j 而得到. 将(16.9)式引入(16.8)式，即有

$$Z = e^{-\Phi^0/kT}\prod_j \frac{1}{2\sinh\frac{1}{2}\beta_j}. \tag{16.10}$$

在(16.2)和(16.3)式中利用(16.10)式，我们得到下列关于热力学函数的表达式：

$$\begin{aligned}
F &= \Phi^0 + kT\sum_j \ln\left(2\sinh\frac{1}{2}\beta_j\right) \\
&= \Phi^0 + kT\sum_j\left(\frac{1}{2}\beta_j + \ln(1-e^{-\beta_j})\right); \\
S &= k\sum_j\left(\frac{1}{2}\beta_j\coth\frac{1}{2}\beta_j - \ln\left(2\sinh\frac{1}{2}\beta_j\right)\right) \\
&= k\sum_j\left(\frac{\beta_j}{e^{\beta_j}-1} - \ln(1-e^{-\beta_j})\right); \\
E &= \Phi^0 + kT\sum_j \frac{1}{2}\beta_j\coth\frac{1}{2}\beta_j \\
&= \Phi^0 + kT\sum_j\left(\frac{1}{2}\beta_j + \frac{\beta_j}{e^{\beta_j}-1}\right).
\end{aligned} \tag{16.11}$$

和配分函数一样，热概率也分解成许多个因子之积：

$$W(v) = \prod_j w_j(v_j), \tag{16.12}$$

这里 w_j 显然是单个振子的热概率，且可从下式：

$$w(v) = \frac{e^{-\beta v}}{\prod\limits_{v=0}^{\infty} e^{-\beta v}} = e^{-\beta v}(1-e^{-\beta}) = \frac{e^{-\beta v}}{z} \tag{16.13}$$

将其中 v, β 换成 v_j, β_j 而得到. 所有的物理性质都依赖于振子振幅函数矩阵元之简单组合的热平均. 如果把函数展开成幂级数，其矩阵元可归结为表 27 中的求和式. 如前面已看到的，可由初始状态和跃迁频率来说明矩阵元；我们所需要的是在一固

定的跃迁频率下对于其初始态的热平均.(16.12)式表明对不同振子的热平均是互相独立的,因此对于表 27 中列出的值,我们只需计算单一振子量子数各幂次的热平均,如

$$\langle v\rangle=\frac{\sum_{v=0}^{\infty}v\mathrm{e}^{-\beta v}}{\sum_{v=0}^{\infty}\mathrm{e}^{-\beta v}}=-\frac{1}{z}\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}\beta}=\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta}-1},\tag{16.14}$$

$$\langle v^2\rangle=\frac{\sum_{v=0}^{\infty}v^2\mathrm{e}^{-\beta v}}{\sum_{v=0}^{\infty}\mathrm{e}^{-\beta v}}=\frac{1}{z}\frac{\mathrm{d}^2z}{\mathrm{d}\beta^2}=\frac{\mathrm{e}^{\beta}+1}{(\mathrm{e}^{\beta}-1)^2}.\tag{16.15}$$

借助于(16.14),(16.15)式和表 27 中给出的值,可以很容易得到表 28 中给出的值,即以跃迁频率为顺序的矩阵元简单组合的非零平均. 表 28 中采用了下列缩写:

$$C_j=\frac{c_j^2}{1-\mathrm{e}^{-\beta_j}}=\frac{\hbar/2\omega_j}{1-\mathrm{e}^{-\hbar\omega_j/kT}},\tag{16.16}$$

$$\begin{aligned}\overline{q_j^2}&=c_j^2\left(\frac{\mathrm{e}^{\beta_j}+1}{\mathrm{e}^{\beta_j}-1}\right)=c_j^2\coth\frac{1}{2}\beta_j\\&=\frac{1}{\omega_j^2}\left(\frac{1}{2}\hbar\omega_j+\frac{\hbar\omega_j}{\mathrm{e}^{\hbar\omega_j/kT}-1}\right)=\frac{\bar{\varepsilon}_j}{\omega_j^2}.\end{aligned}\tag{16.17}$$

(16.17)式的量是平均能量为 $\bar{\varepsilon}_j$ 的振子的均方振幅.

表 28　热平均值

对角元素

$\{\langle v\|q_j^2\|v\rangle\}_{Av}$	$\overline{q_j^2}$
$\{\langle v\|q_j^2q_{j'}^2\|v\rangle\}_{Av}$	$\overline{q_j^2}\ \overline{q_{j'}^2}$
$\{\langle v\|q_j^4\|v\rangle\}_{Av}$	$3(\overline{q_j^2})^2$
$\{[\langle v\|q_j^2\|v\rangle]^2\}_{Av}$	$2(\overline{q_j^2})^2-c_j^{\frac{1}{2}}$

非对角元素($\omega_{vv}\neq0$)

$\omega_{vv'}=$	ω_j	$-\omega_j$		
$\{\langle v\|q_j\|v'\rangle\langle v'\|q_j\|v\rangle\}_{Av}$	$C_j\mathrm{e}^{-\beta_j}$	C_j		
$\{\langle v\|q_j\|v'\rangle\langle v'\|q_jq_{j'}^2\|v\rangle\}_{Av}$	$C_j\mathrm{e}^{-\beta_j}\overline{q_{j'}^2}$	$C_j\overline{q_{j'}^2}$		
$\{\langle v\|q_j\|v'\rangle\langle v'\|q_j^2\|v\rangle\}_{Av}$	$3C_j\mathrm{e}^{-\beta_j}\overline{q_j^2}$	$3C_j\overline{q_{j'}^2}$		
$\omega_{vv'}=$	$2\omega_j$	$-2\omega_j$		
$\{\langle v\|q_j^2\|v'\rangle\langle v'\|q_j^2\|v\rangle\}_{Av}$	$2C_j^2\mathrm{e}^{-2\beta_j}$	$2C_j^2$		
$\omega_{vv'}=$	$\omega_j+\omega_{j'}$	$-(\omega_j+\omega_{j'})$	$\omega_j-\omega_{j'}$	$-(\omega_j-\omega_{j'})$
$\{\langle v\|q_jq_{j'}\|v'\rangle\langle v'\|q_jq_{j'}\|v\rangle\}_{Av}$	$C_jC_{j'}\mathrm{e}^{-(\beta_j+\beta_{j'})}$	$C_jC_{j'}$	$C_jC_{j'}\mathrm{e}^{-\beta_j}$	$C_jC_{j'}\mathrm{e}^{-\beta_{j'}}$

17 外力作用下分子系统的统计力学

现在让我们来考虑当能级是某些宏观参数的函数时的情形. 当参数 f_α 的值很小时,一般有可能以下列形式把哈密顿量表示为 f_α 的幂级数

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + \cdots, \tag{17.1}$$

式中

$$\left.\begin{aligned} H_0 &= \Phi_0 + \frac{1}{2}\sum_j (p_j^2 + \omega_j^2 q_j^2), \\ H_1 &= \sum_\alpha g^\alpha(q) f_\alpha, \\ H_2 &= \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta} g^{\alpha\beta}(q) f_\alpha f_\beta, \quad g^{\alpha\beta}(q) = g^{\beta\alpha}(q). \end{aligned}\right\} \tag{17.2}$$

坐标 q_j 在给定的参数值下完全确定了系统的位形;p_j 是共轭动量 $-\mathrm{i}\hbar\partial/\partial q_j$. 当 $f_\alpha=0$ 时,H 和 q_j 分别退化为 H_0 和相应的简正坐标.

H_1,H_2 等表达式中的系数是 q_j 的函数. 我们以 q_j 的幂级数来表示这些系数

$$\left.\begin{aligned} g^\alpha(q) &= g_0^\alpha + \sum_j g_j^\alpha q_j + \frac{1}{2}\sum_{j,j'} g_{jj'}^\alpha q_j q_{j'} + \cdots \quad (g_{jj'}^\alpha = g_{j'j}^\alpha); \\ g^{\alpha\beta}(q) &= g_0^{\alpha\beta} + \sum_j g_j^{\alpha\beta} q_j + \frac{1}{2}\sum_{j,j'} g_{jj'}^{\alpha\beta} q_j q_{j'} + \cdots \quad (g_{jj'}^{\alpha\beta} = g_{j'j}^{\alpha\beta}). \end{aligned}\right\} \tag{17.3}$$

在下面的讨论中,我们将只计入直到 q_j 的二次幂的项.

为了得到作为宏观参数函数的配分函数和自由能,必须求出哈密顿量(17.1)式的本征值. 如果要讨论力 F_α 和 f_α 的值如何互相依赖,以及参数 f_α 如何随温度变化,我们至少必须知道自由能中直到参数 f_α 的二次幂的诸项. 在求解(17.1)式的本征值时,我们将只保留直到参数 f_α 的二次项而略去高次项. 让我们把哈密顿量分为两部分. 第一部分包括 H_0 以及 H_1,H_2 中低于 q_j 二次幂的各项,即

$$\begin{aligned} H^{\mathrm{I}} = {} & \Phi_0 + \frac{1}{2}\sum_j (p_j^2 + \omega_j^2 q_j^2) \\ & + \sum_\alpha g_0^\alpha f_\alpha + \sum_\alpha \sum_j g_j^\alpha f_\alpha q_j \\ & + \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta} g_0^{\alpha\beta} f_\alpha f_\beta + \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta}\sum_j g_j^{\alpha\beta} f_\alpha f_\beta q_j; \end{aligned} \tag{17.4}$$

第二部分包括 H_1,H_2 中 q_j 的二次项:

$$H^{\mathrm{II}} = \frac{1}{2}\sum_\alpha \sum_{j,j'} g_{jj'}^\alpha f_\alpha q_j q_{j'} + \frac{1}{4}\sum_{\alpha,\beta}\sum_{j,j'} g_{jj'}^{\alpha\beta} f_\alpha f_\beta q_j q_{j'}; \tag{17.5}$$

H 中其余各项都是参数 f_α 或坐标 q_j 的三次或更高次项.

于是就所要求的精度而言，有

$$H = H^{\mathrm{I}} + H^{\mathrm{II}}, \tag{17.6}$$

其中 H^{I} 和 H^{II} 可以表示为 q_j 的幂：

$$\left.\begin{aligned} H^{\mathrm{I}} &= a_0 + \sum_j a_j q_j + \frac{1}{2}\sum_j (p_j^2 + \omega_j^2 q_j^2), \\ H^{\mathrm{II}} &= \frac{1}{2}\sum_{j,j'} a_{jj'} q_j q_{j'}, \end{aligned}\right\} \tag{17.7}$$

系数 a 的定义为

$$\left.\begin{aligned} a_0 &= \Phi_0 + \sum_\alpha g_0^\alpha f_\alpha + \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta} g_0^{\alpha\beta} f_\alpha f_\beta, \\ a_j &= \sum_\alpha g_j^\alpha f_\alpha + \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta} g_j^{\alpha\beta} f_\alpha f_\beta, \\ a_{jj'} &= \sum_\alpha g_{jj'}^\alpha f_\alpha + \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta} g_{jj'}^{\alpha\beta} f_\alpha f_\beta. \end{aligned}\right\} \tag{17.8}$$

现在引入变量

$$q_j' = q_j + \frac{a_j}{\omega_j^2} \tag{17.9}$$

来代替 q_j，而其共轭动量显然是不变的：

$$p_j' = -\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial q_j'} = -\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial q_j} = p_j. \tag{17.10}$$

H^{I} 则变成

$$H^{\mathrm{I}} = a_0 - \frac{1}{2}\sum_j \frac{a_j^2}{\omega_j^2} + \frac{1}{2}\sum_j (p_j'^2 + \omega_j^2 q_j'^2); \tag{17.11}$$

H^{II} 变成

$$H^{\mathrm{II}} = \frac{1}{2}\sum_{j,j'} a_{jj'} \left(q_j' q_{j'}' - \frac{2a_j q_{j'}'}{\omega_j^2}\right). \tag{17.12}$$

我们注意到 a_j 和 $a_{jj'}$ 都由 f_α 的一次项开始；所以在写 H^{II} 的表达式时略去了包含 $a_{jj'}a_j a_{j'}$ 乘积的各项.

H^{I} 本身描写频率为 ω_j 的振子的一个集合，与第 15 节中讨论的完全一样；第 15 节中的附加能 Φ^0 现在被下式：

$$a_0 - \frac{1}{2}\sum_j \frac{a_j^2}{\omega_j^2} \tag{17.13}$$

所代换. 这样 H^{I} 的本征值即为

$$\varepsilon^{(0)}(v) = a_0 - \frac{1}{2}\sum_j \frac{a_j^2}{\omega_j^2} + \sum_j \hbar\omega_j \left(v_j + \frac{1}{2}\right), \tag{17.14}$$

而波函数则由(15.22)式给出，但变量改为 q_j'. 整个哈密顿量的本征值可由微扰方法

求得，即把 H^{I} 和 H^{II} 分别当做未被微扰的哈密顿量和微扰项. 据此本征值可以写为

$$\varepsilon(v)=\varepsilon^{(0)}(v)+\varepsilon^{(1)}(v)+\varepsilon^{(2)}(v)+\cdots \tag{17.15}$$

式中上角标表示微扰方法中的级次. 由于微扰项 H^{II} 是从 f_α 的线性项开始的，故 $\varepsilon^{(1)}(v)$，$\varepsilon^{(2)}(v)$将分别从 f_α 的线性项和二次项开始. 而从 f_α 的三次和更高次项开始的 $\varepsilon^{(3)}(v)$，…，则可以略去. 将 $\varepsilon(v)=\varepsilon^{(0)}+\varepsilon^{(1)}+\varepsilon^{(2)}$ 代入配分函数(16.1)中，并将其对$(\varepsilon^{(1)}+\varepsilon^{(2)})/kT$ 展开，我们发现在所要求的精度下

$$\begin{aligned}Z&=\sum_v \mathrm{e}^{-\varepsilon^{(0)}(v)/kT}\left\{1-\frac{1}{kT}(\varepsilon^{(1)}(v)+\varepsilon^{(2)}(v))+\frac{1}{2}\frac{[\varepsilon^{(1)}(v)]^2}{k^2T^2}\right\}\\&=Z_0\left\{1-\frac{1}{kT}[\langle\varepsilon^{(1)}(v)\rangle_{\mathrm{Av}}+\langle\varepsilon^{(2)}(v)\rangle_{\mathrm{Av}}]+\frac{1}{2(kT)^2}\langle[\varepsilon^{(1)}(v)]^2\rangle_{\mathrm{Av}}\right\},\end{aligned} \tag{17.16}$$

其中

$$Z_0=\sum_v \mathrm{e}^{-\varepsilon^{(0)}(v)/kT}=\exp\left\{-\frac{1}{kT}\left[a_0-\frac{1}{2}\sum_j\frac{a_j^2}{\omega_j^2}\right]\right\}\left\{\prod_j\frac{1}{2\sinh\frac{1}{2}\beta_j}\right\} \tag{17.17}$$

是与上节中相同的配分函数，只是以(17.13)式代换了 Φ^0. (17.16) 式中的平均是对(16.4)式的热分布所作的平均. 将(17.16)式代入(16.2)式后，得到按$\langle\varepsilon^{(1)}(v)\rangle_{\mathrm{Av}}$和$\langle\varepsilon^{(2)}(v)\rangle_{\mathrm{Av}}$展开的自由能

$$\begin{aligned}F=&F_0+\langle\varepsilon^{(1)}(v)\rangle_{\mathrm{Av}}+\langle\varepsilon^{(2)}(v)\rangle_{\mathrm{Av}}\\&+\frac{1}{2kT}\{\langle\varepsilon^{(1)}(v)\rangle_{\mathrm{Av}}^2-\langle[\varepsilon^{(1)}(v)]^2\rangle_{\mathrm{Av}}\},\end{aligned} \tag{17.18}$$

式中

$$F_0=-kT\ln Z_0=a_0-\frac{1}{2}\sum_j\frac{e_j^2}{\omega_j^2}+kT\sum_j\ln\left(2\sinh\frac{1}{2}\beta_j\right). \tag{17.19}$$

关于 $\varepsilon^{(1)}(v)$和 $\varepsilon^{(2)}(v)$的明确表达式是通过直接应用微扰方法得到的. 我们特别注意到(17.12)式中的第二项可以忽略. 这一项是 f_α 的二次项(参见(17.18)式)，只在计算一级微扰能 $\varepsilon^{(1)}(v)$时需要考虑. 但由于 q_j 的对角矩阵元为零，它对 $\varepsilon^{(1)}(v)$无贡献. 很容易发现

$$\varepsilon^{(1)}(v)=\frac{1}{2}\sum_j a_{jj}q_j^2(0), \tag{17.20}$$

$$\begin{aligned}\varepsilon^{(2)}(v)=&\frac{1}{8\hbar}\sum_j\frac{(a_{jj})^2}{\omega_j}\{[q_j^2(2\omega_j)]^2-[q_j^2(-2\omega_j)]^2\}\\&+\frac{1}{2\hbar}\sum_{j,j'}{}'(a_{jj'})^2\left\{\frac{[q_j(\omega_j)]^2[q_{j'}(\omega_{j'})]^2}{\omega_j+\omega_{j'}}\right.\end{aligned}$$

$$+\frac{[q_j(\omega_j)]^2[q_{j'}(-\omega_{j'})]^2}{\omega_j-\omega_{j'}}+\frac{[q_j(-\omega_j)]^2[q_{j'}(\omega_{j'})]^2}{-\omega_j+\omega_{j'}}$$

$$+\frac{[q_j(-\omega_j)]^2[q_{j'}(-\omega_{j'})]^2}{-\omega_j-\omega_{j'}}\Big\},\tag{17.21}$$

式中 q_j 和 q_j^2 的矩阵元由跃迁频率确定(如 $q_j^2(0)$表示 q_j^2 的对角元),为简单起见省略了初始量子数 $v_1,v_2,\cdots,v_{3n}$.(17.21)式中第二个求和号上的一撇表示排除 $j=j'$ 的情形.现在可以借助于表 28 写出 $\varepsilon^{(1)}(v)$,$\varepsilon^{(2)}(v)$和$[\varepsilon^{(1)}(v)]^2$ 对量子数 v 的热平均;经过一些简化后,我们得到

$$\langle\varepsilon^{(1)}(v)\rangle_{\text{Av}}=\frac{1}{2}\sum_j a_{jj}\,\overline{q_j^2},\tag{17.22}$$

$$\langle\varepsilon^{(2)}(v)\rangle_{\text{Av}}=-\frac{1}{8}\sum_j a_{jj}^2\left(\frac{\overline{q_j^2}}{\omega_j^2}\right)+\frac{1}{2}\sum_{jj'}{}' a_{jj'}^2\left\{\frac{\overline{q_j^2}}{\omega_j^2-\omega_{j'}^2}\right\},\tag{17.23}$$

$$\begin{aligned}\langle[\varepsilon^{(1)}(v)]^2\rangle_{\text{Av}}&=\frac{1}{4}\sum_{jj'}{}' a_{jj}a_{j'j'}\,\overline{q_j^2}\,\overline{q_{j'}^2}+\frac{1}{4}\sum_j a_{jj}^2\left\{2(\overline{q_j^2})^2-\frac{\hbar^2}{4\omega_j^2}\right\}\\&=\{\langle\varepsilon^{(1)}(v)\rangle_{\text{Av}}\}^2+\frac{1}{4}\sum_j a_{jj}^2\left\{(\overline{q_j^2})^2-\frac{\hbar^2}{4\omega_j^2}\right\}.\end{aligned}\tag{17.24}$$

把这几个式子以及(17.8)式代入(17.18)式,即得到以宏观参数幂次表示的自由能为

$$F=A^0+\sum_\alpha A^\alpha f_\alpha+\frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta}A^{\alpha\beta}f_\alpha f_\beta,\tag{17.25}$$

式中系数是温度的下列函数:

$$A^0=\Phi_0+kT\sum_j\ln\left(2\sinh\frac{1}{2}\beta_i\right),$$

$$A^\alpha=g_0^\alpha+\frac{1}{2}\sum_j g_{jj}^\alpha\,\overline{q_j^2},$$

$$\begin{aligned}A^{\alpha\beta}=g_0^{\alpha\beta}&-\sum_j\frac{g_j^\alpha g_j^\beta}{\omega_j^2}+\sum_j\left\{\frac{1}{2}g_{jj}^{\alpha\beta}-\frac{1}{4\omega_j^2}g_{jj}^\alpha g_{jj}^\beta\right.\\&\left.+\sum_{j'}{}'\frac{g_{jj'}^\alpha g_{jj'}^\beta}{\omega_j^2-\omega_{j'}^2}\right\}\overline{q_j^2}-\frac{1}{4kT}\sum_j g_{jj}^\alpha g_{jj}^\beta\left[(\overline{q_j^2})^2-\frac{\hbar^2}{4\omega_j^2}\right].\end{aligned}\tag{17.26}$$

我们重新写出均方振幅 $\overline{q_j^2}$ 是温度的下列函数:

$$\overline{q_j^2}=\frac{\hbar}{2\omega_j}\coth\frac{\hbar\omega_j}{2kT}.$$

鉴于我们在哈密顿量中只保留了直到 q_j 的二次方的项,也可用**另一种方法**求得上述结果.下面将看到,通过一个平移变换再加上一个正交变换,可以得到新的坐标 Q_j,用它来表示哈密顿量(17.6)式的形式为

$$H = H^{\mathrm{I}} + H^{\mathrm{II}} = C + \frac{1}{2}\sum_j (P_j^2 + \Omega_j^2 Q_j^2), \tag{17.27}$$

式中 P_j 是共轭动量 $-\mathrm{i}\hbar\partial/\partial Q_j$. 这样总可以把系统看成是频率 Ω_j 依赖于宏观参数 f_α 的谐振子系统. 一旦求得常数项 C 和频率 Ω_j，则很容易借助于(16.11)式而直接写出自由能，即

$$F = C + kT\sum_j \ln\left(2\sinh\frac{1}{2}B_j\right) \quad \left(B_j = \frac{\hbar\Omega_j}{kT}\right). \tag{17.28}$$

将(17.11)与(17.22)式相加，得到完整的哈密顿量为

$$H = H^{\mathrm{I}} + H^{\mathrm{II}} = a_0 - \frac{1}{2}\sum_j \frac{a_j^2}{\omega_j^2} - \sum_{j,j'} \frac{a_{jj'}a_j q_{j'}'}{\omega_j^2}$$

$$+ \frac{1}{2}\sum_j (p_j'^2 + \omega_j^2 q_j'^2) + \frac{1}{2}\sum_{j,j'} a_{jj'} q_j' q_{j'}'. \tag{17.29}$$

让我们尝试通过一个正交变换

$$Q_j' = \sum_{j'} b_{j'j} q_{j'}', \tag{17.30}$$

将二次项

$$\frac{1}{2}\sum_j \omega_j^2 q_j'^2 + \frac{1}{2}\sum_{j,j'} a_{jj'} q_j' q_j' \tag{17.31}$$

简化为平方和

$$\frac{1}{2}\sum_j \Omega_j^2 Q_j'^2, \tag{17.32}$$

这个问题同第 15 节中考虑过的完全一样. 于是 Ω_j^2 和 $b_{jj'}$ 必须满足久期方程

$$\Omega_j^2 b_{j'j} = \sum_{j''} H_{j'j''} b_{j''j}, \tag{17.33}$$

其中 $H_{j'j''}$ 是(17.30)式中的二次系数：

$$H_{j'j''} = \omega_{j'}^2 \delta_{j'j''} + a_{j'j''}. \tag{17.34}$$

可以用微扰方法求解(17.33)式，其结果是人们熟知的，例如在量子力学中 Ω_j^2 一般作为能量本征值出现. 注意到(17.34)式中非对角元素从 f_α 的一次项开始，所以在微扰方法中需要把本征值 Ω_j^2 计算到二次，即

$$\Omega_j^2 = \omega_j^2 + a_{jj} + \sum_{j'} \frac{(a_{jj'})^2}{\omega_j^2 - \omega_{j'}^2}. \tag{17.35}$$

取平方根以后通过展开，即可得到在同级精度下

$$\Omega_j = \omega_j + \frac{a_{jj}}{2\omega_j} + \frac{1}{2\omega_j}\sum_{j'}{}' \frac{(a_{jj'})^2}{\omega_j^2 - \omega_{j'}^2} - \frac{(a_{jj})^2}{8\omega_j^3}. \tag{17.36}$$

把坐标 Q_j' 引入(17.29)式，得到在直到 f_α 的二次幂(注意 $q_{j'}'$ 在 f_α 的零次幂中等于 $Q_{j'}'$)的精度下

$$H^{\mathrm{I}} + H^{\mathrm{II}} = a_0 - \frac{1}{2}\sum_j \frac{a_j^2}{\omega_j^2} - \sum_{j,j'} \frac{a_{jj'}a_j}{\omega_j^2} Q'_{j'}$$

$$+ \frac{1}{2}\sum_j (P_j'^2 + \Omega_j^2 Q_j'^2). \tag{17.37}$$

通过一个从 Q'_j 到 $Q_j = Q'_j - \sum_{j'} a_{j'j}a_{j'}/(\omega_{j'}\Omega_j)^2$ 而同时使动量不变的平移变换，可以去掉 Q'_j 的线性项. 由于 $a_{j'j}a_j$，从 f_α 的二次项开始，这个变换除消去线性项外，只引入可以忽略的 f_α 的四次项. 因而以 Q_j 表达的哈密顿量变成

$$H = H^{\mathrm{I}} + H^{\mathrm{II}} = a_0 - \frac{1}{2}\sum_j \frac{a_j^2}{\omega_j^2} + \frac{1}{2}\sum_j (P_j^2 + \Omega_j^2 Q_j^2). \tag{17.38}$$

这正是(17.27)式的形式.

(17.36)式表明 $\Omega_j - \omega_j$ 从 f_α 的线性项开始；于是我们把 (17.28) 式中的 B_j 写成

$$B_j = (B_j - \beta_j) + \beta_j$$

并把自由能对$(B_j - \beta_j)$展开到二次项：

$$F = C + kT\sum_j \ln\left(2\sinh\frac{1}{2}\beta_j\right) + \frac{1}{2}kT\sum_j (B_j - \beta_j)\coth\frac{1}{2}\beta_j$$

$$- \frac{1}{8}kT\sum_j (B_j - \beta_j)^2 \operatorname{cosech}^2\frac{1}{2}\beta_j$$ ①

$$= C + kT\sum_j \ln\left(2\sinh\frac{1}{2}\beta_j\right) + \sum_j \omega_j(\Omega_j - \omega_j)\,\overline{q_j^2}$$

$$- \frac{1}{2kT}\sum_j \left[(\overline{q_j^2})^2 - \frac{\hbar^2}{4\omega_j^2}\right]\omega_j^2(\Omega_j - \omega_j)^2, \tag{17.39}$$

其中利用了(16.17)式. 将(17.36)和(17.38)式给出的 Ω_j 值和 C 值代入上式即得

$$F = a_0 - \frac{1}{2}\sum_j \frac{a_j^2}{\omega_j^2} + kT\sum_j \ln\left(2\sinh\frac{1}{2}\beta_j\right)$$

$$+ \frac{1}{2}\sum_j a_{jj}\,\overline{q_j^2} - \frac{1}{8}\sum_j \frac{a_{jj}^2\,\overline{q_j^2}}{\omega_j^2} + \frac{1}{2}\sum_{jj'}{}' \frac{a_{jj'}^2\,\overline{q_j^2}}{\omega_j^2 - \omega_{j'}^2}$$

$$- \frac{1}{8kT}\sum_j a_{jj}^2\left[(\overline{q_j^2})^2 - \frac{\hbar^2}{4\omega_j^2}\right]. \tag{17.40}$$

容易看出在利用(17.8)式消去 a 系数以后，(17.40)式即等同于用第一种方法得到的表达式(17.25).

我们在这里重申第 4 节中所解释的格林艾森方法是基于上述第二种方法中所

---

① $\operatorname{cosech}^2\frac{1}{2}\beta_j$ 现多写为 $\operatorname{csch}^2\frac{1}{2}\beta_j$. ——译者注

蕴涵的思想.在第4节中我们把晶体体积的微小变化当做唯一的宏观参数;同时我们看到,可以通过假定下面的表达式

$$\frac{\mathrm{d}\ln v_i}{\mathrm{d}V}$$

对所有振子都取相同的值而得到格林艾森近似.该表达式在普遍情形下的类似形式为

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_j}{\partial f_\alpha}\right)_0 = \frac{g_{jj}^\alpha}{2\omega_j^2}, \tag{17.41}$$

其右方是由对(17.36)式微分,并利用了(17.8)式而得到的.

依照(16.5)式我们可以通过微分(17.25)而得到力 F_α:

$$F_\alpha = A^\alpha + \sum_\beta A^{\alpha\beta} f_\beta. \tag{17.42}$$

让我们假定参数是这样选择的,即 f_α 取零值相应于晶格的静态平衡位形.这样如果我们是像第4节中一样在考虑体积的变化,那么参数就是 $V-V_0$,V_0 即晶体在静态平衡时的体积.如果我们令 A^α 和 $A^{\alpha\beta}$ 表达式中的均方振动振幅$\overline{q_j^2}$为零,则(17.42)式即描述静态情形;从而在这种情形中 A^α 简化为 g_0^α(见(17.26)式).由于在这种 f_α 为零的情形中系统处于平衡(即 $F_\alpha=0$),那么令(17.42)式中的 F_α 和 f_α 都等于零就会得到 $g_0^\alpha=0$.如此选择参数以后 A^α 的值即简化为(参见(17.26)式)

$$A^\alpha = \frac{1}{2}\sum_j g_{jj}^\alpha\, \overline{q_j^2}. \tag{17.43}$$

我们注意到量 A^α 是仅因核的零点振动及热振动而产生的.(17.42)式表明 $-A^\alpha$ 的作用就像一个外加的力.当没有外力作用系统时,其参数值即由下式给出:

$$-A^\alpha = \sum_\beta A^{\alpha\beta} f_\beta, \tag{17.44}$$

这完全相当于力 $-A_\alpha$ 作用到系统上,我们可以称 $-A_\alpha$ 为**振动力**.

让我们来考虑这样一种情形,即假定(17.41)式对系统中所有振子都具有同一值:

$$g_{jj}^\alpha = \lambda^\alpha \omega_j^2, \tag{17.45}$$

从而可以使格林艾森近似普遍化.将(17.45)式代入(17.43)式后发现振动力变成

$$-A^\alpha = -\lambda^\alpha \sum_j \omega_j^2\, \overline{q_j^2} = -\lambda^\alpha \sum_j \bar{\varepsilon}_j \tag{17.46}$$

(见(16.17)式).在这种情形中振动力简单地正比于整个振动能.$A^{\alpha\beta}$ 中依赖于温度的部分(参见(17.26)式)一般具有小修正的性质.当 $A^{\alpha\beta}$ 的温度依赖关系被忽略时,从(17.44)和(17.46)式可知:如无外力作用,f_α 的值即正比于整个振动能.

如果以 $A^\alpha(T)$ 表征 A^α 是绝对温度的函数,则 $-A^\alpha(T)+A^\alpha(0)$ 可以称为**热力**.类似地在无外力时 f_α 也是温度的确定函数 $f_\alpha(T)$.如果(17.45)式近似成立,则热力正比于热能

$$\sum_j \left(\bar{\varepsilon}_j - \frac{1}{2}\hbar\omega_j\right). \tag{17.47}$$

只要 $A^{\alpha\beta}$ 对温度的依赖可以忽略，我们就有

$$-A^\alpha(T) + A^\alpha(0) = \sum_\beta A^{\alpha\beta}(f_\beta(T) - f_\beta(0)). \tag{17.48}$$

因而参数的热增量 $f_\beta(T) - f_\beta(0)$，就正比于热能.

由(17.25)式的自由能可直接得到熵和能量的表达式. 它们可以写成下列宏观参数的级数：

$$\left.\begin{aligned} S &= -\frac{\partial F}{\partial T} = S^0 + \sum_\alpha S^\alpha f_\alpha + \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta} S^{\alpha\beta} f_\alpha f_\beta + \cdots, \\ E &= F + TS = E^0 + \sum_\alpha E^\alpha f_\alpha + \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta} E^{\alpha\beta} f_\alpha f_\beta + \cdots, \end{aligned}\right\} \tag{17.49}$$

式中 S^0 和 E^0 的表达式由(16.11)式给出，其他系数可借助于(16.17)式而从(17.26)式很容易地得出：

$$\left.\begin{aligned} S^\alpha &= -\frac{\partial A^\alpha}{\partial T} = -\frac{1}{2kT^2}\sum_j \frac{g_{jj}^\alpha}{\omega_j^2}\left[\bar{\varepsilon}_j^2 - \left(\frac{1}{2}\hbar\omega_j\right)^2\right], \\ E^\alpha &= A^\alpha + TS^\alpha = g_0^\alpha + \frac{1}{2}\sum_j \frac{g_{jj}^\alpha}{\omega_j^2}\left\{\bar{\varepsilon}_j - \frac{\left[\bar{\varepsilon}_2^j - \left(\frac{1}{2}\hbar\omega_j\right)^2\right]}{kT}\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{17.50}$$

$$\left.\begin{aligned} S^{\alpha\beta} &= -\frac{\partial A^{\alpha\beta}}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2}\sum_j \frac{1}{\omega_j^2}\left(\frac{1}{2}g_{jj}^{\alpha\beta}\right. \\ &\quad \left. + \sum_{j'}{}' \frac{g_{jj'}^\alpha g_{jj'}^\beta}{\omega_j^2 - \omega_{j'}^2}\right)\left[\bar{\varepsilon}_j^2 - \left(\frac{1}{2}\hbar\omega_j\right)^2\right] \\ &\quad + \frac{1}{2k^2T^3}\sum_j \frac{g_{jj}^\alpha g_{jj}^\beta}{\omega_j^4}\bar{\varepsilon}_j\left[\bar{\varepsilon}_j^2 - \left(\frac{1}{2}\hbar\omega_j\right)^2\right], \\ E^{\alpha\beta} &= A^{\alpha\beta} + TS^{\alpha\beta} = g_0^{\alpha\beta} - \frac{1}{2}\sum_j \frac{g_j^\alpha g_j^\beta}{\omega_j^2} \\ &\quad + \sum_j \frac{1}{\omega_j^2}\left(\frac{1}{2}g_{jj}^{\alpha\beta} - \frac{1}{4}\frac{g_{jj}^\alpha g_{jj}^\beta}{\omega_j^2} + \sum_{j'}{}' \frac{g_{jj'}^\alpha g_{jj'}^\beta}{\omega_j^2 - \omega_{j'}^2}\right) \\ &\quad \times\left\{\bar{\varepsilon}_j - \frac{\left[\bar{\varepsilon}_j^2 - \left(\frac{1}{2}\hbar\omega_j\right)^2\right]}{kT}\right\} \\ &\quad - \frac{1}{2kT}\sum_j \frac{g_{jj}^\alpha g_{jj}^\beta}{\omega_j^4}\left[\bar{\varepsilon}_j^2 - \left(\frac{1}{2}\hbar\omega_j\right)^2\right] \\ &\quad + \frac{1}{2(kT)^2}\sum_j \frac{g_{jj}^\alpha g_{jj}^\beta}{\omega_j^4}\bar{\varepsilon}_j\left[\bar{\varepsilon}_j^2 - \left(\frac{1}{2}\hbar\omega_j\right)^2\right]. \end{aligned}\right\} \tag{17.51}$$

18　静态极化率与交变场中的极化率

首先让我们考虑一个简单的定理. 假定有一个哈密顿量 $H(\xi)$，它依赖于参数 ξ. 该定理可表述为

$$\frac{\partial}{\partial \xi}\varepsilon_l(\xi) = \int \psi_l^*(\xi)\left(\frac{\partial H(\xi)}{\partial \xi}\right)\psi_l(\xi)\mathrm{d}\tau, \tag{18.1}$$

式中 ε_l 是所研究系统的本征值，ψ_l 是相应的波函数，它们当然都是 ξ 的函数，积分区间是系统的所有坐标.

我们记得

$$\varepsilon_l(\xi) = \int \psi_l^*(\xi) H(\xi)\psi_l(\xi)\mathrm{d}\tau, \tag{18.2}$$

这样就有

$$\frac{\partial}{\partial \xi}\varepsilon_l(\xi) = \lim_{\delta\xi\to 0}\frac{1}{\delta\xi}\left\{\int\left(\psi_l(\xi) + \frac{\partial\psi_l(\xi)}{\partial\xi}\delta\xi + \cdots\right)^*\left(H(\xi) + \frac{\partial H(\xi)}{\partial\xi}\delta\xi + \cdots\right)\right.$$
$$\left.\times\left(\psi_l(\xi) + \frac{\partial\psi_l(\xi)}{\partial\xi}\delta\xi + \cdots\right)\mathrm{d}\tau - \int\psi_l^*(\xi)H(\xi)\psi_l(\xi)\mathrm{d}\tau\right\}. \tag{18.3}$$

在第一个积分中可以忽略二次和更高次项，从而把上式写成

$$\frac{\partial}{\partial \xi}\varepsilon_l(\xi) = \lim_{\delta\xi\to 0}\frac{1}{\delta\xi}\left\{\delta\xi\int\psi_l^*(\xi)\left(\frac{\partial H(\xi)}{\partial\xi}\right)\psi_l(\xi)\mathrm{d}\tau + \left[\int\left(\psi_l(\xi) + \frac{\partial\psi_l(\xi)}{\partial\xi}\delta\xi\right)^*\right.\right.$$
$$\left.\left.\times H(\xi)\left(\psi_l(\xi) + \frac{\partial\psi_l(\xi)}{\partial\xi}\delta\xi\right)\mathrm{d}\tau - \int\psi_l^*(\xi)H(\xi)\psi_l(\xi)\mathrm{d}\tau\right]\right\}. \tag{18.4}$$

上面方括号中的式子是由波函数的小变化 $\delta\xi(\partial\psi_l/\partial\xi)$ 引起的 $H(\xi)$ 预期值的变化，因而根据变分原理在一级近似下为零. 所以取极限时，(18.4)式直接化为(18.1)式.

现在考虑任一分子系统，并使之处于一均匀静电场 $\boldsymbol{E}$ 中. 相应的哈密顿量，本征值和波函数含有 $\boldsymbol{E}$ 作为一个参数；由此把它们分别记为 $H(\boldsymbol{E})$，$\varepsilon_l(\boldsymbol{E})$ 和 $\psi_l(\boldsymbol{E})$. 而 $H(\boldsymbol{0})$，$\varepsilon_l(\boldsymbol{0})$ 和 $\psi_l(\boldsymbol{0})$ 则属于没有场时的分子系统.

哈密顿量 $H(\boldsymbol{E})$ 的形式为

$$H(\boldsymbol{E}) = H(\boldsymbol{0}) - \boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{E}, \tag{18.5}$$

式中 $\boldsymbol{M}$ 是代表系统电偶极矩的算符，它由对系统中所有粒子(电荷×位置矢量)的求和而给出. 参照(18.1)式，我们发现在这种情形中

$$\frac{\partial}{\partial E_\alpha}\varepsilon_l(\boldsymbol{E}) = -\int\psi_l^*(\boldsymbol{E})\boldsymbol{M}_\alpha\psi_l(\boldsymbol{E})\mathrm{d}\tau, \tag{18.6}$$

上式右方的积分是系统在状态 l 的矩所取的值. 可见(18.6)式表明电偶极矩是参数 $-\boldsymbol{E}$ 的共轭"力"(见第 16 节). 特别是从(16.5)式可知，一旦自由能作为所加电

场 $\boldsymbol{E}$ 的函数已知，即可通过将自由能对 $-\boldsymbol{E}$ 微分而得到观测到的电矩.

取相互作用项 $-\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{E}$ 作为微扰，马上就可以借助于熟知的微扰理论的结果而把 $\varepsilon_l(\boldsymbol{E})$ 写成 $\boldsymbol{E}$ 分量的泰勒级数. 从而在直到二次的精度下，我们有

$$\varepsilon_l(\boldsymbol{E}) = \varepsilon_l(\boldsymbol{0}) - \sum_\alpha \langle l|M_\alpha|l\rangle E_\alpha + \sum_{r\neq l}\sum_{\alpha\beta}\frac{\langle l|M_\alpha|r\rangle\langle r|M_\beta|l\rangle}{\varepsilon_l(\boldsymbol{0})-\varepsilon_r(\boldsymbol{0})}E_\alpha E_\beta, \tag{18.7}$$

式中右方的本征值 $\varepsilon_l(\boldsymbol{0})$，$\varepsilon_r(\boldsymbol{0})$ 和矩阵元都属于未被微扰的分子系统.

将(18.7)式代入(18.6)式，得到电矩的表达式

$$\langle l|M_\alpha|l\rangle + \sum_\beta\left\{\frac{1}{\hbar}\sum_{r\neq l}(\langle l|M_\alpha|r\rangle\langle r|M_\beta|l\rangle + \langle l|M_\beta|r\rangle\langle r|M_\alpha|l\rangle)/\omega_{rl}\right\}E_\beta, \tag{18.8}$$

式中引入了未被微扰系统的跃迁频率

$$\omega_{rl} = \frac{1}{\hbar}[\varepsilon_r(\boldsymbol{0}) - \varepsilon_l(\boldsymbol{0})] \tag{18.9}$$

来代替能量差 $\varepsilon_r(\boldsymbol{0})-\varepsilon_l(\boldsymbol{0})$. (18.8)式第一项与场无关，代表系统的永久偶极矩；第二项代表由外加场感生的矩. 第二项(花括号内)的系数是一个张量的(α,β)分量，以下将称该张量为**静态极化率**. 让我们引入其符号

$$P_{\alpha\beta}^{ll}(0) = \frac{1}{\hbar}\sum_{r\neq l}\frac{\langle l|M_\alpha|r\rangle\langle r|M_\beta|l\rangle + \langle l|M_\beta|r\rangle\langle r|M_\alpha|l\rangle}{\omega_{rl}}, \tag{18.10}$$

式中 l 标志极化率所对应的态. 角标的重复和宗量 0 的引入是为使公式与下面关于交变场将得到的结果相一致. 利用(18.10)式可把(18.7)和(18.8)式改写为

$$\varepsilon_l(\boldsymbol{E}) = \varepsilon_l(\boldsymbol{0}) - \sum_\alpha\langle l|M_\alpha|l\rangle E_\alpha - \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta}P_{\alpha\beta}^{ll}(0)E_\alpha E_\beta, \tag{18.11}$$

$$\int\psi_l^*(\boldsymbol{E})M_\alpha\psi_l(\boldsymbol{E})\mathrm{d}\tau = \langle l|M_\alpha|l\rangle + \sum_\beta P_{\alpha\beta}^{ll}(0)E_\beta. \tag{18.12}$$

下面考虑在一周期电场中的系统：

$$\boldsymbol{E}(t) = \boldsymbol{E}^-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t} + \boldsymbol{E}^+\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}\quad(\boldsymbol{E}^- = (\boldsymbol{E}^+)^*), \tag{18.13}$$

式中 $\boldsymbol{E}^-=(\boldsymbol{E}^+)^*$ 是一任意常数矢量，其分量可能是变数. (18.13)式代表电矢量的一个椭圆振动；如以图线表示矢量 $\boldsymbol{E}(t)$，其端点构成一个角频率为 $|\omega|$ (注意在(18.13)式中我们没有限定 ω 是正的或负的)的椭圆轨道. 系统的哈密顿量仍由(18.5)式给出[①]，但现在电场是与时间有关的函数(18.13). 于是我们必须考虑与

① 与交变电场相联系总有一磁场. 但磁场与分子系统的相互作用很小($\sim v/c$)，因而可以忽略而不会引起显著误差.

时间有关的薛定谔方程

$$\{H(0)-\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{E}-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}-\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{E}+\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}\}\Psi=\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi. \tag{18.14}$$

让我们把电场项当成微扰，并考虑下列形式的试解：

$$\Psi_l=\psi_l(0)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varepsilon_l(0)t/\hbar}+[\psi_l^-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}+\psi_l^+\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}]\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varepsilon_l(0)t/\hbar}. \tag{18.15}$$

第一项显然满足未被微扰的方程

$$H(0)\psi_l(0)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varepsilon_l(0)t/\hbar}=\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}(\psi_l(0)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varepsilon_l(0)t/\hbar}). \tag{18.16}$$

再假定（证明留到后面去作）(18.15)式的其余各项对于微扰是一次项. 将(18.15)式代入(18.14)式并忽略二次项，同时利用 (18.16)式，我们发现

$$\begin{aligned}H(0)[\psi_l^-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}+\psi_l^+\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}]&-[\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{E}^-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}+\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{E}^+\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}]\psi_l(0)\\&=(\varepsilon_l(0)+\hbar\omega)\psi_l^-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}+(\varepsilon_l(0)-\hbar\omega)\psi_l^+\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}.\end{aligned} \tag{18.17}$$

(18.17)式等价于下列一对与 t 无关的方程：

$$[H(0)-\varepsilon_l(0)\pm\hbar\omega]\psi_l^\pm=\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{E}^\pm\psi_l(0), \tag{18.18}$$

式中或取所有上面的正号，或取所有下面的负号.

由于未被微扰的波函数 $\psi_l(0)$形成一完全集，我们可以把 $\psi_l^\pm$ 表示为

$$\psi_l^\pm=\sum_r a_r^\pm\psi_r(0). \tag{18.19}$$

把这些级数代入(18.18)式即得到下列方程：

$$\hbar\sum_r a_r^\pm[\omega_{rl}\pm\omega]\psi_r(0)=\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{E}^\pm\psi_l(0), \tag{18.20}$$

式中利用了 $H(0)\psi_r(0)=\varepsilon_r(0)\psi_r(0)$的事实并以(18.9)式所定义的跃迁频率 ω_{rl} 来表示 $\varepsilon_r(0)-\varepsilon_l(0)$. 将(18.20)式乘以 $\psi_s^*(0)$并对粒子坐标积分后，利用不同波函数间的正交关系得到

$$a_s^\pm=\frac{1}{\hbar}\sum_\alpha\frac{\langle s|M_\alpha|l\rangle E_\alpha^\pm}{\omega_{sl}\pm\omega}. \tag{18.21}$$

因而 $\psi_l^\pm$ 对于场强是线性的；这就证明了它们代表一次项的假定.

由(18.15)式以及(18.19)和(18.21)式所给出的波函数当然只在一级精度下是正确的. 但只要外加场的频率$\pm\omega$ 不是过分接近于任一跃迁频率 ω_{sl}，那么这些波函数对考虑场所感生的电矩还是合适的. 系统的电偶极矩 $m(t)$由计算下面的预期值而得到：

$$\begin{aligned}\boldsymbol{m}(t)&=\int\Psi_l^*\boldsymbol{M}\Psi_l\mathrm{d}\tau\\&=\langle l|\boldsymbol{M}|l\rangle+\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\sum_r[\langle l|\boldsymbol{M}|r\rangle a_r^-+\langle r|\boldsymbol{M}|l\rangle(a_r^+)^*]\\&\quad+\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}\sum_r[\langle r|\boldsymbol{M}|l\rangle(a_r^-)^*+\langle l|\boldsymbol{M}|r\rangle a_r^+],\end{aligned} \tag{18.22}$$

式中对波函数利用了(18.15)和(18.19)式，并略去了所有二次项.代入(18.21)式所给出的系数 a 以后，(18.22)式可表示如下：

$$m_\alpha(t)=\int\Psi_l^* M_\alpha \Psi_l \mathrm{d}\tau$$
$$=\langle l\,|M_\alpha|\,l\rangle+\sum_\beta\{P_{\alpha\beta}^{ll}(-\omega)E_\beta^- \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}+P_{\alpha\beta}^{ll}(\omega)E_\beta^+ \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}\},\quad(18.23)$$

式中

$$P_{\alpha\beta}^{ll}(\omega)=\frac{1}{\hbar}\sum_r\left\{\frac{\langle l\,|M_\alpha|\,r\rangle\langle r\,|M_\beta|\,l\rangle}{\omega_{rl}+\omega}+\frac{\langle l\,|M_\beta|\,r\rangle\langle r\,|M_\alpha|\,l\rangle}{\omega_{rl}-\omega}\right\}\quad(18.24)$$

(注意 $r=l$ 的项为零；有时为方便起见在求和式中明确地排除此项).我们看到 $P_{\alpha\beta}^{ll}(\omega)$ 满足下列关系：

$$\left.\begin{aligned}P_{\alpha\beta}^{ll}(\omega)&=[P_{\alpha\beta}^{ll}(-\omega)]^*,\\P_{\alpha\beta}^{ll}(\omega)&=[P_{\beta\alpha}^{ll}(\omega)]^*.\end{aligned}\right\}\quad(18.25)$$

第一个关系式只保证(18.23)式的电矩是实的(注意 $\boldsymbol{E}^-=(\boldsymbol{E}^+)^*$).第二个关系式表明 $P_{\alpha\beta}^{ll}(\omega)$ 是一个**厄米**张量的 (α,β) 分量，该张量称为**极化率**.如令 $\omega=0$，则(18.24)式化为(18.10)式；说明静态极化率代表极化率的一种特殊情形.然而我们注意到关系式(18.6)在普遍情形中并无对应的式子，这是因为在与时间有关的场中本征值不再有定义.

当 $\pm\omega$ 趋近跃迁频率之一时，一级波函数(18.15)式，并从而极化率(18.24)式都逐步变得更加不精确.特别是我们发现(18.24)式不包含能量吸收.让我们考虑电场 $\boldsymbol{E}(t)$ 在时间间隔 δt 内对偶极矩 $\boldsymbol{m}(t)$ 所做的功

$$\boldsymbol{E}(t)\left(\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{m}(t)}{\mathrm{d}t}\right)\delta t.\quad(18.26)$$

如果在上式中对 $\boldsymbol{E}(t)$ 和 $\boldsymbol{m}(t)$ 分别采用(18.13)和(18.23)式，即可得到((18.23)式中的永久矩显然可以略去)

$$\mathrm{i}\omega\Big\{-\sum_{\alpha,\beta}P_{\alpha\beta}^{ll}(-\omega)E_\alpha^-E_\beta^-\mathrm{e}^{-2\mathrm{i}\omega t}+\sum_{\alpha,\beta}P_{\alpha\beta}^{ll}(\omega)E_\alpha^-E_\beta^+$$
$$-\sum_{\alpha,\beta}P_{\alpha\beta}^{ll}(-\omega)E_\alpha^+E_\beta^-+\sum_{\alpha,\beta}P_{\alpha\beta}^{ll}(\omega)E_\alpha^+E_\beta^+\mathrm{e}^{2\mathrm{i}\omega t}\Big\}.\quad(18.27)$$

将上式对一个周期积分以后，与时间有关的项不再存在，余下的是

$$2\pi\mathrm{i}\Big\{\sum_{\alpha,\beta}P_{\alpha\beta}^{ll}(\omega)E_\alpha^-E_\beta^+-\sum_{\alpha,\beta}P_{\alpha\beta}^{ll}(-\omega)E_\alpha^+E_\beta^-\Big\}.\quad(18.28)$$

由极化率的厄米性(见(18.25)式)马上得到在一个周期内所做的功为零.

然而人们熟知一个分子系统在其跃迁频率附近是可以吸收辐射能的.为了反映这一重要效应，让我们在极化率中加入另一部分，并记为 $R_{\alpha\beta}^{ll}(\omega)$.由于感生偶极子必须是实量，故与(18.25)式类似，必须有

$$R_{\alpha\beta}^{ll}(\omega)=[R_{\alpha\beta}^{ll}(-\omega)]^*.\quad(18.29)$$

进而由于我们已经看到厄米极化率张量不引起任何能量吸收，而 $R_{\alpha\beta}^{ll}(\omega)$ 正是为反映吸收而安排的，所以可以假定

$$R_{\alpha\beta}^{ll}(\omega) = -[R_{\beta\alpha}^{ll}(\omega)]^* = -R_{\beta\alpha}^{ll}(-\omega) \tag{18.30}$$

(即 $R_{\alpha\beta}^{ll}(\omega)$ 是反厄米的)．这是由于任一张量总可以分解为一个厄米部分和一个反厄米部分．

我们预期只要 $\pm\omega$ 中任何一个接近跃迁频率 ω_{rl}，则 $R_{\alpha\beta}^{ll}(\omega)$ 就会有一个可观的值．让我们使(处于 l 态的)分子系统置于下列电场中：

$$\boldsymbol{E}(t) = \int_{\omega_{rl}-\Delta}^{\omega_{rl}+\Delta} \{\boldsymbol{E}(-\omega)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t} + \boldsymbol{E}(\omega)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}\}\mathrm{d}\omega, \tag{18.31}$$

其中

$$\boldsymbol{E}(-\omega) = \boldsymbol{E}^*(\omega) \tag{18.32}$$

是 ω 的任意函数．(18.31)式描写一个电脉冲，其频率约为 ω_{rl}，持续时间为 $1/\Delta$ 的数量级．我们将一方面借助于 $R_{\alpha\beta}^{ll}(\omega)$ 计算该脉冲对系统所做的功，另一方面计算系统通过自 l 态至 r 态的量子跃迁而吸收(或放出)的能量．使这两个结果相等即可得到 $R_{\alpha\beta}^{ll}(\omega)$ 的表达式．

相应于修正极化率的感生偶极矩为

$$\begin{aligned} m_\alpha(t) = \sum_\beta \int_{\omega_{rl}-\Delta}^{\omega_{rl}+\Delta} \{ & (P_{\alpha\beta}^{ll}(-\omega) + R_{\alpha\beta}^{ll}(-\omega))E_\beta(-\omega)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t} \\ & + (P_{\alpha\beta}^{ll}(\omega) + R_{\alpha\beta}^{ll}(\omega))E_\beta(\omega)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}\}\mathrm{d}\omega. \end{aligned} \tag{18.33}$$

为了计算脉冲所做的功，我们必须将此式及电场(18.31)式代入 (18.26)式，并将所得表达式对时间积分．但可直接省去(18.33)式中由 $P_{\alpha\beta}^{ll}(\omega)$ 引入的项，因为已知它们无贡献．于是可把脉冲所做的全部功写成

$$\begin{aligned} & \mathrm{i}\sum_{\alpha,\beta}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t\left\{\int_{\omega_{rl}-\Delta}^{\omega_{rl}+\Delta}(E_\alpha(-\omega')\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega' t} + E_\alpha(\omega)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega' t})\mathrm{d}\omega'\right\} \\ & \quad \times\left\{\int_{\omega_{rl}-\Delta}^{\omega_{rl}+\Delta}(-R_{\alpha\beta}^{ll}(-\omega)E_\beta(-\omega)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t} + R_{\alpha\beta}^{ll}(\omega)E_\beta(\omega)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t})\omega\mathrm{d}\omega\right\} \\ & = 2\pi\mathrm{i}\sum_{\alpha,\beta}\int_{\omega_{rl}-\Delta}^{\omega_{rl}+\Delta}\omega\mathrm{d}\omega\int_{\omega_{rl}-\Delta}^{\omega_{rl}+\Delta}\mathrm{d}\omega'\{-R_{\alpha\beta}^{ll}(-\omega)E_\alpha(-\omega')E_\beta(-\omega) \\ & \quad \times\delta(\omega'+\omega) + R_{\alpha\beta}^{ll}(\omega)E_\alpha(-\omega')E_\beta(\omega)\delta(\omega-\omega') \\ & \quad - R_{\alpha\beta}^{ll}(-\omega)E_\alpha(\omega')E_\beta(-\omega)\delta(\omega'-\omega) \\ & \quad + R_{\alpha\beta}^{ll}(\omega)E_\alpha(\omega')E_\beta(\omega)\delta(\omega'+\omega)\}, \end{aligned} \tag{18.34}$$

其中已对 t 作过积分，并利用了下列关系：

$$\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}xt}\mathrm{d}t = 2\pi\delta(x) \quad (\delta(x) = \delta\text{ 函数}). \tag{18.35}$$

(18.34)式中含有因子 $\delta(\omega+\omega')$ 的各项无贡献，因为积分区域不包含 $\omega=-\omega'$ 的

点.这样在对 ω' 积分以后我们得到

$$2\pi i\sum_{\alpha,\beta}\int_{\omega_{rl}-\Delta}^{\omega_{rl}+\Delta}\{R_{\alpha\beta}^{ll}(\omega)E_\alpha(-\omega)E_\beta(\omega) - R_{\alpha\beta}^{ll}(-\omega)E_\alpha(\omega)E_\beta(-\omega)\}\omega d\omega. \tag{18.36}$$

根据(18.30)式,可以看出(18.36)式中的第一项等于第二项,因而可以把脉冲所做的功写成

$$4\pi i\sum_{\alpha,\beta}\int_{\omega_{rl}-\Delta}^{\omega_{rl}+\Delta}R_{\alpha\beta}^{ll}(\omega)E_\alpha(-\omega)E_\beta(\omega)\omega d\omega. \tag{18.37}$$

现在来计算系统在电脉冲影响下向 r 态跃迁的概率.如果把相互作用 $-\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{E}$ 当做微扰,则由微扰理论中一个熟知的公式可知在一级精度下的跃迁概率为

$$\begin{aligned}&\frac{1}{\hbar^2}\left|\int_{-\infty}^{\infty}\langle r|\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{E}|l\rangle e^{i\omega_{rl}t}dt\right|^2\\ &=\frac{1}{\hbar^2}\left|\sum_\alpha\langle r|M_\alpha|l\rangle\int_{-\infty}^{\infty}dt\int_{\omega_{rl}-\Delta}^{\omega_{rl}+\Delta}[E_\alpha(-\omega)e^{-i(\omega-\omega_{rl})t} + E_\alpha(\omega)e^{i(\omega+\omega_{rl})t}]d\omega\right|^2\\ &=\frac{4\pi^2}{\hbar^2}\left|\sum_\alpha\langle r|M_\alpha|l\rangle\int_{\omega_{rl}-\Delta}^{\omega_{rl}+\Delta}[E_\alpha(-\omega)\delta(\omega-\omega_{rl}) + E_\alpha(\omega)\delta(\omega+\omega_{rl})]d\omega\right|^2,\end{aligned} \tag{18.38}$$

式中已借助于(18.35)式作了对 t 的积分.显然第二项无贡献;因此通过对 ω 积分我们得到

$$\begin{aligned}&\frac{4\pi^2}{\hbar^2}\sum_{\alpha,\beta}\langle r|M_\beta|l\rangle^*E_\beta^*(-\omega_{rl})\langle r|M_\alpha|l\rangle E_\alpha(-\omega_{rl})\\ &=\frac{4\pi^2}{\hbar^2}\sum_{\alpha,\beta}\langle l|M_\beta|r\rangle\langle r|M_\alpha|l\rangle E_\alpha(-\omega_{rl})E_\beta(\omega_{rl}).\end{aligned} \tag{18.39}$$

系统在跃迁中吸收的能量为 $\hbar\omega_{rl}$.以 $\hbar\omega_{rl}$ 去乘(18.39)式得到能量吸收的平均速率为

$$\frac{4\pi^2\omega_{rl}}{\hbar}\sum_{\alpha,\beta}\langle l|M_\beta|r\rangle\langle r|M_\alpha|l\rangle E_\alpha(-\omega_{rl})E_\beta(\omega_{rl}). \tag{18.40}$$

(18.37)和(18.40)两式显然必须相等.这样就看出必须令 $R_{\alpha\beta}^{ll}(\omega)$ 在所涉及的频率范围,即

$$\omega_{rl}-\Delta<\omega<\omega_{rl}+\Delta \tag{18.41}$$

以内,等于下式:

$$-\frac{i\pi}{\hbar}\langle l|M_\beta|r\rangle\langle r|M_\alpha|l\rangle\delta(\omega-\omega_{rl}). \tag{18.42}$$

或用另一种方式来表述，即对于在

$$-\omega_{rl}-\Delta<\omega<-\omega_{rl}+\Delta \tag{18.43}$$

范围内的 ω，$R_{\alpha\beta}^{ll}(\omega)$ 等于

$$-\frac{\mathrm{i}\pi}{\hbar}\langle l\,|M_\beta|\,r\rangle\langle r\,|M_\alpha|\,l\rangle\delta(-\omega-\omega_{rl})$$

$$=-\frac{\mathrm{i}\pi}{\hbar}\langle l\,|M_\beta|\,r\rangle\langle r\,|M_\alpha|\,l\rangle\delta(\omega+\omega_{rl}). \tag{18.44}$$

依照(18.29)式的条件，$R_{\alpha\beta}^{ll}(-\omega)$ 的复共轭必须等于 $R_{\alpha\beta}^{ll}(\omega)$. 因而在(18.43)式所限定的范围内，$R_{\alpha\beta}^{ll}(\omega)$ 由(18.44)式的复共轭给出：

$$\frac{\mathrm{i}\pi}{\hbar}\langle l\,|M_\alpha|\,r\rangle\langle r\,|M_\beta|\,l\rangle\delta(\omega+\omega_{rl}). \tag{18.45}$$

将(18.45)与(18.42)式相加，并对所有可能的跃迁频率求和，我们最后得到

$$R_{\alpha\beta}^{ll}(\omega)=\frac{\mathrm{i}\pi}{\hbar}\sum_r\{\langle l\,|M_\alpha|\,r\rangle\langle r\,|M_\beta|\,l\rangle\delta(\omega+\omega_{rl})$$

$$-\langle l\,|M_\beta|\,r\rangle\langle r\,|M_\alpha|\,l\rangle\delta(\omega-\omega_{rl})\}. \tag{18.46}$$

我们注意到此式是反厄米的，与初始假设(18.30)相符.

将(18.46)与(18.24)式相加，可以得到一个也包含吸收的极化率张量①. 这样得到的极化率是基于某些一级近似. (18.24)式是基于一级波函数(18.15)，(18.46)式是基于跃迁概率的一级近似式(18.38). 因而厄米部分(18.24)式在跃迁频率的直接近邻处仍是不精确的. 同时反厄米部分(18.46)式并没有非常实际地描述对频率的依赖关系. (18.46)式中的 δ 函数导致在确切限定的频率 $|\omega_{rl}|$ 处的吸收，而实际上在跃迁频率虽小，但有一定宽度的近邻内都产生一定的吸收. 换句话说，(18.46)式中的每一个 δ 函数都应由一个 ω 的函数所取代，该函数在 $\omega=0$ 的小范围近邻中有非零的值. 然而，只是在跃迁频率间极为接近，以至于实际上成为连续的时候，我们才对极化率予以认真的应用. 在这种情形中，上述不精确性由于两方面的原因而不成为严重的问题. 首先，由于在紧靠跃迁频率 ω_{rl} 的下方和上方(以及紧靠 $-\omega_{rl}$ 的上方和下方)厄米部分(18.24)式分别是正的和负的，所以由十分靠近的跃迁频率所引起的不精确性互相抵消了. 其次，虽然取代(18.46)式中 δ 函数的那些函数的形状与奇异的 δ 函数不同，但它们的积分也像 δ 函数一样等于 1. 这个事实使我们可以对一个跃迁频率的连续分布应用(18.46)式而不致引起很大误差.

---

① 可以看出(18.24)与(18.46)式之和可以通过用 $(\omega_{rl}+\omega)^{-1}+\mathrm{i}\pi\delta(\omega_{rl}+\omega)$ 和 $(\omega_{rl}-\omega)^{-1}-\mathrm{i}\pi\delta(\omega_{rl}-\omega)$ 分别取代 $(\omega_{rl}+\omega)^{-1}$ 和 $(\omega_{rl}-\omega)^{-1}$ 而简单地从(18.24)式得出. 关于这个问题可以通过把光学效应看成原子与光子的碰撞而获得更深入的理解；参看 P. A. M. Dirac, *Quantum Mechanics* (Oxford, Clarendon Press, 3rd ed., 1947), chap. Ⅲ, §15, p. 61; chap. Ⅷ, §50, p. 193.

一旦麦克斯韦位移矢量与宏观电场间的关系已知，麦克斯韦方程就完全确定了一种介质材料的折射性质. 根据定义，位移矢量和宏观场之差等于 4π 乘以单位体积的电偶极矩（介电极化），所以可借助于极化率来讨论折射性质. 换句话说，我们所得到的关于极化率的表达式为色散理论提供了基础. 但在这方面有几点应当牢记. 如果是考虑由明确分开的分子所组成的介质，如气体，那么就必须使由极化率给出的分子矩被一个分子所占据的平均体积去除；而作用在系统上的场一般与宏观场是不同的（见第 9 节）. 只有当密度非常小时才可以忽略这种差别；否则首先就必须求得宏观场与作用在一个分子上的场 $\boldsymbol{E}$ 之间的关系. 在结晶固体的情形中，整个晶体形成一个单分子系统. 显然不能把上面得到的结果直接应用于这种系统；于是在考虑光波的穿越时，在晶体中就会出现许多波长，关于恒定场强 $\boldsymbol{E}^-=(\boldsymbol{E}^+)^*$ 的假设也就不再成立了. 实际上我们希望得到的并不是整个系统的电矩，而是一个（与光波波长相比很小的）小体积元内系统之一部分的电矩与同一处宏观电场间的关系. 第五章的主要目的之一就是要证明这样一个体积元如何能在实质上被当成孤立系统，从而可以采用以上面所推导的形式所表述的极化率.

19 光的瑞利散射和拉曼散射

让我们对一个振动的电偶极矩所发出的辐射作一个简单的表述：

$$\boldsymbol{m}(t)=\boldsymbol{m}^-\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}+\boldsymbol{m}^+\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}, \tag{19.1}$$

其中

$$\boldsymbol{m}^-=(\boldsymbol{m}^+)^* \tag{19.2}$$

是一任意复数矢量. 在距偶极子很远的 $\boldsymbol{R}$ 处，电场和磁场（在时刻 $t+(R/C)$）分别由下面两式给出：

$$\begin{aligned}\boldsymbol{E}\left(t+\frac{R}{c}\right)&=\frac{1}{R^3c^2}[\boldsymbol{R}\times\{\boldsymbol{R}\times\ddot{\boldsymbol{m}}(t)\}]\\&=-\frac{\omega^2}{R^3c^2}[\boldsymbol{R}\times\{\boldsymbol{R}\times\boldsymbol{m}(t)\}],\end{aligned} \tag{19.3}$$

$$\boldsymbol{H}\left(t+\frac{R}{c}\right)=-\frac{1}{R^2c^2}[\boldsymbol{R}\times\ddot{\boldsymbol{m}}(t)]=\frac{\omega^2}{R^2c^2}[\boldsymbol{R}\times\boldsymbol{m}(t)]. \tag{19.4}$$

电场和磁场显然大小相等且互相垂直. 坡印亭矢量

$$\boldsymbol{S}=\frac{c}{4\pi}[\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{H}]$$

的标量大小即可写成

$$S=\frac{c}{4\pi}\boldsymbol{E}^2=\frac{\omega^4}{4\pi R^2c^3}\left|\frac{\boldsymbol{R}}{R}\times\left[\frac{\boldsymbol{R}}{R}\times\boldsymbol{m}(t)\right]\right|^2. \tag{19.5}$$

我们注意到上式中的矢量积代表 $\boldsymbol{m}(t)$ 在一垂直于 $\boldsymbol{R}$ 的平面上的投影. 如果 $\boldsymbol{n}^1,\boldsymbol{n}^2$

是两个互相垂直且都垂直于 $\boldsymbol{R}$ 的单位矢量，那么显然可以把(19.5)式写成

$$S=\frac{\omega^4}{4\pi R^2c^3}\sum_{i=1,2}\sum_{\alpha,\beta}n_\alpha^i n_\beta^i m_\alpha(t)m_\beta(t). \tag{19.6}$$

如果我们只关心辐射的某一线偏振分量，例如电矢量在 $\boldsymbol{n}^1$ 方向的分量，则只需简单地去掉(19.6)式中第一个求和号，并令 $i=1$.

将(19.1)式代入(19.6)式并对一振动周期取平均后，得到平均值

$$\overline{S}=\frac{\omega^4}{2\pi R^2c^3}\sum_{i}\sum_{\alpha,\beta}n_\alpha^i n_\beta^i m_\alpha^+m_\beta^-. \tag{19.7}$$

(19.3)和(19.4)式合在一起说明 $\boldsymbol{E}$,$\boldsymbol{H}$ 和 $\boldsymbol{R}$ 顺序形成一个正交矢量的右手系；因而能量流 $\boldsymbol{S}$ 是向外辐射的，以面积 $R^2\mathrm{d}\Omega$ 与 (19.7) 式相乘就可以得出在立体角 $\mathrm{d}\Omega$ 内能量流的平均速率；即

$$R^2\overline{S}\mathrm{d}\Omega=\frac{\omega^4}{2\pi c^3}\Big\{\sum_{i}\sum_{\alpha,\beta}n_\alpha^i n_\beta^i m_\alpha^+m_\beta^-\Big\}\mathrm{d}\Omega. \tag{19.8}$$

将上式对所有立体角积分就得到总的辐射速率. 如采用极坐标，矢量 $\boldsymbol{n}^1$ 和 $\boldsymbol{n}^2$ 可以这样来选择：

$$\left.\begin{aligned}&n_1^1=\cos\theta\cos\phi,\quad n_2^1=\cos\theta\sin\phi,\quad n_3^1=-\sin\theta;\\&n_1^2=-\sin\phi,\quad n_2^2=\cos\phi,\quad n_3^2=0.\end{aligned}\right\} \tag{19.9}$$

将这些值代入(19.8)式，很容易看出

$$\int R^2\overline{S}\mathrm{d}\Omega=\frac{4\omega^4}{3c^3}\sum_{\alpha}m_\alpha^+m_\alpha^-. \tag{19.10}$$

当分子系统的尺度小于光波波长时，(18.13)式即描写一个分子系统受到一束椭圆偏光照射时作用于它的电场. 感生矩发出的辐射代表分子系统散射的光. 这样通过在上面偶极子辐射的公式中作下列代换：

$$m_\alpha^+=\sum_{\beta}P_{\alpha\beta}^{ll}(\omega)E_\beta^+,\quad m_\alpha^-=\sum_{\beta}P_{\alpha\beta}^{ll}(-\omega)E_\beta^-, \tag{19.11}$$

就实现了对散射光的完全描述(只要 ω 不是太接近跃迁频率). 这类光散射称为**瑞利(Rayleigh)散射**. 注意散射光的频率与入射光相同；而且，鉴于极化率是明确定义的(特别是，它与用于形成极化率矩阵元(18.24)式的波函数的相位无关)，因此感生矩，并从而散射光，都与入射光具有确定的相位关系. 换言之，瑞利散射是相干的.

光折射现象与瑞利散射是密切相关的. 前者不过是入射光与介质中所有小单元的散射波干涉的结果，如果我们假定这些小单元是均匀分布的话，于是折射光束的成因可以由其他方向上光波的相消干涉来解释. 只有当一个介质中散射单元的分布出现明显的无规性时才能直接观测到瑞利散射.

在瑞利散射中一个分子系统的量子态保持不变，散射是由于入射光的电场所造成的状态周期性形变所致. 而另一方面，所谓**拉曼散射**则与系统的量子跃迁相关. 从量子电动力学的角度最容易理解拉曼散射，量子电动力学把光看成是由光子

组成的. 让我们回顾一下电场的表达式(18.13). 我们可以限定 $\omega>0$ 而并不失去普遍性;在讨论拉曼散射时这样做更为方便. 这时(18.13)式的电场可以解释为代表能量为 $\hbar\omega$ 的入射光子的效应. 如果因为散射一个光子,分子系统从初态 l 达到末态 l',其能量差即由散射光子的频率变化来补偿. 所以为保持能量守恒,散射光子必须具有改变的频率 $\omega+\Delta\omega$, 它满足下面的关系:

$$\varepsilon_l(0)+\hbar\omega=\varepsilon_{l'}(0)+\hbar(\omega+\Delta\omega),$$

或

$$\omega+\Delta\omega=\omega+\omega_{ll'}. \tag{19.12}$$

借助于这个关系式,就可以像上面一样地通过用经典理论处理电磁场来讨论拉曼散射了.

在这个半经典理论中,拉曼散射同瑞利散射完全一样地可用一个感生电矩来描述;通过计算以下式:

$$\int\{\boldsymbol{\Psi}_m^*\boldsymbol{M}\boldsymbol{\Psi}_l+\boldsymbol{\Psi}_l^*\boldsymbol{M}\boldsymbol{\Psi}_m\}\mathrm{d}\tau \tag{19.13}$$

定义的两态间的跃迁电矩,可以得到瑞利散射. 让我们借助于 (18.15),(18.19)和(18.21)式明确地写出当电场(8.13)式存在时的波函数 Ψ_l 和 Ψ_m^*:

$$\left.\begin{aligned}\Psi_l=&\ \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varepsilon_l(0)t/\hbar}\left\{\psi_l(0)+\frac{1}{\hbar}\sum_\beta\sum_r\left[\frac{\langle r|M_\beta|l\rangle}{\omega_{rl}-\omega}\psi_r(0)E_\beta^-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\right.\right.\\&\left.\left.+\frac{\langle r|M_\beta|l\rangle}{\omega_{rl}+\omega}\psi_r(0)E_\beta^+\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}\right]\right\},\\\Psi_m^*=&\ \mathrm{e}^{\mathrm{i}\varepsilon_m(0)t/\hbar}\left\{\psi_m^*(0)+\frac{1}{\hbar}\sum_\beta\sum_r\left[\frac{\langle m|M_\beta|r\rangle}{\omega_{rm}-\omega}\psi_r^*(0)E_\beta^+\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}\right.\right.\\&\left.\left.+\frac{\langle m|M_\beta|r\rangle}{\omega_{rm}+\omega}\psi_r^*(0)E_\beta^-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\right]\right\}.\end{aligned}\right\} \tag{19.14}$$

把这些波函数代入(19.13)式,并略去二次项,即得到

$$\begin{aligned}&\int\{\Psi_m^*M_\alpha\Psi_l+\Psi_l^*M_\alpha\Psi_m\}\mathrm{d}\tau\\&=\langle m|M_\alpha|l\rangle\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_{lm}t}+\langle l|M_\alpha|m\rangle\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{lm}t}\\&\quad+\frac{1}{\hbar}\sum_\beta\sum_r\left\{\frac{\langle m|M_\beta|r\rangle\langle r|M_\alpha|l\rangle}{\omega_{rm}-\omega}E_\beta^+\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega-\omega_{lm})t}\right.\\&\quad+\frac{\langle m|M_\beta|r\rangle\langle r|M_\alpha|l\rangle}{\omega_{rm}+\omega}E_\beta^-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega+\omega_{lm})t}\\&\quad+\frac{\langle m|M_\alpha|r\rangle\langle r|M_\beta|l\rangle}{\omega_{rl}-\omega}E_\beta^-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega+\omega_{lm})t}\\&\quad+\frac{\langle m|M_\alpha|r\rangle\langle r|M_\beta|l\rangle}{\omega_{rm}+\omega}E_\beta^+\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega-\omega_{lm})t}\end{aligned}$$

$$
+\frac{\langle l|M_\beta|r\rangle\langle r|M_\alpha V|m\rangle}{\omega_{rl}-\omega}E_\beta^+\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega+\omega_{lm})t}
+\frac{\langle l|M_\beta|r\rangle\langle r|M_\alpha|m\rangle}{\omega_{rl}+\omega}E_\beta^-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega+\omega_{lm})t}
+\frac{\langle l|M_\alpha|r\rangle\langle r|M_\beta|m\rangle}{\omega_{rm}-\omega}E_\beta^-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega-\omega_{lm})t}
+\frac{\langle l|M_\alpha|r\rangle\langle r|M_\beta|m\rangle}{\omega_{rm}+\omega}E_\beta^+\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega+\omega_{lm})t}\bigg\},\tag{19.15}
$$

式中花括号内的前四项来自等式左方第一项，其余四项简单地通过交换角标 l 和 m 而得到(注意 $\omega_{ml}=\omega_{lm}$).

(19.15)式右方的头两项与电场无关；它们合在一起给出描述从 l 和 m 两态中较高一个向较低一个跃迁的自发发射的偶极矩. 其余各项描述与 $l\to m$ 或 $m\to l$ 两个跃迁中某一个相关的拉曼散射. 利用(19.12)式可以很容易地区分这两种类型的项. 就是说，描写与 $l\to m$ 的跃迁相关的散射的项，其频率必为 $\omega+\omega_{lm}$，且带有时间因子 $\exp\{\mathrm{i}(\omega+\omega_{lm})t\}$ 或 $\exp\{-\mathrm{i}(\omega+\omega_{lm})t\}$. 类似地，$m\to l$ 散射的时间因子必定和上面一样，只是把角标对调，即 $\exp\{\pm\mathrm{i}(\omega-\omega_{lm})t\}$. 应用这个判据，很容易看出(19.15)式花括号中的第 2,3,5 和 8 项描述 $l\to m$ 的散射，其余各项描述 $m\to l$ 的散射. 我们进一步注意到如果将角标 l 和 m 互换，则这两组项对换. 这样我们可以一致地写出描述与 $l\to m$ 跃迁相关的拉曼散射的电矩为

$$
m_\alpha(t)=\sum_\beta[P_{\alpha\beta}^{lm}(\omega)]^*E_\beta^-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega+\omega_{lm})t}+\sum_\beta P_{\alpha\beta}^{lm}(\omega)E_\beta^+\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega+\omega_{lm})t},\tag{19.16}
$$

式中

$$
P_{\alpha\beta}^{lm}(\omega)=\frac{1}{\hbar}\sum_r\left\{\frac{\langle l|M_\alpha|r\rangle\langle r|M_\beta|m\rangle}{\omega_{rm}+\omega}+\frac{\langle l|M_\beta|r\rangle\langle r|M_\alpha|m\rangle}{\omega_{rl}-\omega}\right\}\quad(\omega>0).\tag{19.17}
$$

(19.17)式定义了一个张量的($\alpha\beta$)分量，可以称之为从 l 态到 m 态的**跃迁极化率**. 我们注意到如果令 $m=l$，(19.17)式即化为极化率(18.24)式；而我们已看到，如果令 $\omega=0$，则极化率又进一步化为静态极化率(18.10)式.

与瑞利散射不同，拉曼散射是非相干的. 除了散射辐射的频率与入射光不同以外，跃迁极化率还与形成矩阵元所采用的波函数的任意相位有关；在实际计算中，必须对这些相位取平均. 因此从两个独立的分子系统产生的拉曼散射不发生干涉效应.

将(19.16)式代入(19.8)式，可得到在单位时间内散射(拉曼散射)到立体角 $\mathrm{d}\Omega$ 内的能量，由下式给出：

$$
R^2\overline{S}\mathrm{d}\Omega=\frac{(\omega+\omega_{lm})^4}{2\pi c^3}\times\sum_{i=1,2}\sum_{\alpha,\beta,\gamma,\lambda}n_\alpha^i n_\beta^i[P_{\alpha\gamma}^{lm}(\omega)]^*P_{\beta\lambda}^{lm}(\omega)E_\gamma^-E_\lambda^+\mathrm{d}\Omega.\tag{19.18}
$$

与(19.10)式类似地可以求得单位时间内总的拉曼散射为

$$\int R^2 S\mathrm{d}\Omega = \frac{4(\omega + \omega_{lm})^4}{3c^3}\sum_{\alpha,\gamma,\lambda}[P_{\alpha\gamma}^{lm}(\omega)]^* P_{\alpha\lambda}^{lm}(\omega)E_\gamma^- E_\lambda^+. \tag{19.19}$$

假若我们只关心在某一特定方向上散射辐射的一个线偏振分量，则可如上面曾经解释过的，去掉(19.18)式中对 i 的求和号.

分析一个(处于定态 l 的)分子系统受一束单色光照射后产生的散射光谱，将得到一系列相应于跃迁到不同终态的谱线.相应于终态高于初态的跃迁谱线的频率低于入射光频率；这些谱线称为**斯托克斯(Stokes)线**.相应于终态低于初态的跃迁谱线频率高于入射光频率，称为**反斯托克斯线**.

20　普拉切克近似

上面两节所得结果可通过绝热近似予以简化.在绝热近似中可以把一个分子系统的波函数像下面这样写成两个因子：

$$\psi_{nv}(x,X) = \chi_{nv}(X)\phi_n(x,X). \tag{20.1}$$

我们记得 $\phi_n(x,X)$ 是在核场中运动的电子波函数，此时核固定于位形 X，n 是相应的量子数.电子运动的本征值是 X 的函数，在第 14 节中记为 $\Phi_n(X)$.另一方面，$\chi_{nv}(X)$ 是核在有效势 $\Phi_n(X) - \Phi_n(X^0)$(除去一个四级常数，见第 14 节)中运动的波函数，v 是核运动的量子数.由(20.1)式所代表的状态的本征值是两项之和

$$\Phi_n(X^0) + \varepsilon_{nv}, \tag{20.2}$$

其中核运动的本征值 ε_{nv} 比起不同电子能级之差 $\Phi_{n'}(X^0) - \Phi_n(X^0)$ 是很小的.

让我们来考虑当系统位于最低电子能级且核固定于位形 X，只有电子可以运动时的永久电矩和极化率.这两个量显然是 X 的函数，并分别记为 $\boldsymbol{M}(X)$ 和 $P_{\alpha\beta}(\omega,X)$.我们记得在核受到这样的约束时，电子的波函数和本征值分别由 $\phi_n(x,X)$ 和 $\Phi_n(X)$ 给出，从而立即可从(18.23)和(18.24)式得到

$$\boldsymbol{M}(X) = \int \phi_0^*(x,X)\boldsymbol{M}(x,X)\phi_0(x,X)\mathrm{d}x, \tag{20.3}$$

$$\begin{aligned} P_{\alpha\beta}(\omega,X) = \frac{1}{\hbar}\sum_{n\neq 0}\Big\{&(\omega_{n0}+\omega)^{-1}\int \phi_0^*(x,X)M_\alpha(x,X)\phi_n(x,X)\mathrm{d}x \\ &\times \int \phi_n^*(x',X)M_\beta(x',X)\phi_0(x',X)\mathrm{d}x' \\ &+(\omega_{n0}-\omega)^{-1}\int \phi_0^*(x,X)M_\beta(x,X)\phi_n(x,X)\mathrm{d}x \\ &\times \int \phi_n^*(x',X)M_\alpha(x',X)\phi_0(x',X)\mathrm{d}x'\Big\}, \end{aligned} \tag{20.4}$$

式中只要 $\pm\omega$ 与频率 ω_{n0} 中任一个都不十分接近时，我们都可以近似地认为

$$\omega_{n0} = \frac{1}{\hbar}(\Phi_n(X^0) - \Phi_0(X^0)). \tag{20.5}$$

下面将看到如果函数 $M(X)$ 和 $P_{\alpha\beta}(\omega,X)$ 在形式上都当做是已知的话，在讨论光学效应时就无须电子波函数 $\phi_n(x,X)$ 了.

如前面已经指出的，在寻常温度下一个分子系统在实际上总处在属于最低电子能级的一个态. 这意味着我们所需要掌握的将只是属于最低电子能级诸态的极化率和从这些态出发的跃迁极化率. 而且我们将只讨论单独由核运动的变化引起的拉曼散射. 所以对于我们的目的来说，只需考虑当 l 和 m 都属于最低电子能级时跃迁极化率 $P_{\alpha\beta}^{lm}(\omega)$ 的表达式(19.17)；因而可以略去电子量子数并把跃迁极化率写成 $P_{\alpha\beta}^{vv'}(\omega)$，这里 v,v' 表示在最低电子态中核的状态. 令 $v=v'$，再令 $\omega=0$，即可从 $P_{\alpha\beta}^{vv'}(\omega)$ 先得到极化率，再得到静态极化率.

根据(19.17)式，我们有

$$P_{\alpha\beta}^{vv'}(\omega) = \frac{1}{\hbar}\sum_{n''}\sum_{v''}\left\{\frac{\langle 0v\,|M_\alpha|\,n''v''\rangle\langle n''v''\,|M_\beta|\,0v'\rangle}{\omega_{n''v'',0v'}+\omega} + \frac{\langle 0v\,|M_\beta|\,n''v''\rangle\langle n''v''\,|M_\alpha|\,0v'\rangle}{\omega_{n''v'',0v'}-\omega}\right\}, \tag{20.6}$$

(19.17)式中的量子数在此式中作为成对的量子数出现. 让我们把对 n'' 的求和分成两部分，分别相应于 $n''=0$ 和 $n''\neq 0$ 两种情形. 对于后一部分，可以把分母中的 $\omega_{n''v'',0v'}$ 用(20.5)式所定义的 $\omega_{n''0}$ 来近似；只要 $\pm\omega$ 与频率 $\omega_{n''0}$ 中任一个不是十分接近时，都允许采用这个近似. 这样(20.6)式就变成

$$\begin{aligned} P_{\alpha\beta}^{vv'}(\omega) = {} & \frac{1}{\hbar}\sum_{v''}\left\{\frac{\langle 0v\,|M_\alpha|\,0v''\rangle\langle 0v''\,|M_\beta|\,0v'\rangle}{\omega_{v''v'}+\omega} + \frac{\langle 0v\,|M_\beta|\,0v''\rangle\langle 0v''\,|M_\alpha|\,0v'\rangle}{\omega_{v''v}-\omega}\right\} \\ & + \frac{1}{\hbar}\sum_{n''\neq 0}\left\{\frac{\sum_{v''}\langle 0v\,|M_\alpha|\,n''v''\rangle\langle n''v''\,|M_\beta|\,0v'\rangle}{\omega_{n''0}+\omega} + \frac{\sum_{v''}\langle 0v\,|M_\beta|\,n''v''\rangle\langle n''v''\,|M_\alpha|\,0v'\rangle}{\omega_{n''0}-\omega}\right\}, \end{aligned} \tag{20.7}$$

式中第一个求和中的 $\omega_{v''v'}$，$\omega_{v''v}$ 表示属于最低电子能级的核振动态间的跃迁频率. 上式中矩算符 $M(x,X)$ 是电子坐标与核坐标两者的函数；矩阵元是以(20.1)式形式的整个波函数形成的. 但借助于(20.3)式立即可看出(20.7)式的第一个求和可写成

$$\frac{1}{\hbar}\sum_{v''}\left\{\frac{\langle v\,|M_\alpha(X)|\,v''\rangle\langle v''\,|M_\beta(X)|\,v'\rangle}{\omega_{v''v'}+\omega}\right.$$

$$+\frac{\langle v\,|M_\beta(X)|\,v''\rangle\langle v''\,|M_\alpha(X)|\,v'\rangle}{\omega_{v''v}-\omega}\Bigg\},\tag{20.8}$$

这里矩阵元是以核的振动波函数$\chi_{0v}(X)$所形成的. 将此式同 (19.17) 式相比较可以看出，就这一部分而言，系统的行为就像一个纯核系统，其矩算符由 $\boldsymbol{M}(X)$给出，核运动的波函数和本征值则都属于最低的电子能级. 一般称(20.8)式为**极化率的离子部分**.

为分析(20.7)式的另外一部分，我们来考察一个典型项

$$\frac{\sum_{v''}\langle 0v\,|M_\alpha|\,n''v''\rangle\langle n''v''\,|M_\beta|\,0v'\rangle}{\omega_{n''0}+\omega}.\tag{20.9}$$

把矩阵元具体表示出来，就可以把(20.9)式写成下列形式：

$$\begin{aligned}&\frac{1}{\omega_{n''0}+\omega}\sum_{v''}\int\mathrm{d}x\int\mathrm{d}X\int\mathrm{d}x'\int\mathrm{d}X'\\&\times\{\phi_0^*(x,X)\chi_{0v}^*(X)M_\alpha(x,X)\phi_{n''}(x,X)\\&\times\chi_{n''v''}(X)\phi_{n''}^*(x',X')\chi_{n''v''}^*(X')\\&\times M_\beta(x',X')\phi_0(x',X')\chi_{0v'}(X')\}.\end{aligned}\tag{20.10}$$

由于$\chi_{n''v''}(X)$对于 v''的各种值(n''值固定)形成一个关于 X 的函数的完全集，我们有完全性关系

$$\sum_{v''}\chi_{n''v''}(X)\chi_{n''v''}^*(X')=\delta(X-X').\tag{20.11}$$

将此关系代入(20.10)式并对 X'积分，(20.10)式变成

$$\begin{aligned}&\frac{1}{\omega_{n''0}+\omega}\int\mathrm{d}x\int\mathrm{d}x'\int\mathrm{d}X\{\phi_0^*(x,X)\chi_{0v}^*(X)M_\alpha(x,X)\\&\quad\times\phi_{n''}(x,X)\phi_{n''}^*(x',X)M_\beta(x',X)\phi_0(x',X)\chi_{0v'}(X)\}\\&=\int\chi_{0v}^*(X)\Big\{(\omega_{n''0}+\omega)^{-1}\int\phi_0^*(x,X)M_\alpha(x,X)\phi_{n''}(x,X)\mathrm{d}x\\&\quad\times\int\phi_{n''}^*(x',X)M_\beta(x',X)\phi_0(x',X)\mathrm{d}x'\Big\}\chi_{0v'}(X)\mathrm{d}X.\end{aligned}\tag{20.12}$$

将(20.7)式中第二个求和中所有项以这种方式表达以后，通过与(20.4)式比较，我们发现极化率的这一部分简单地就是函数 $P_{\alpha\beta}(\omega,X)$ 在振动波函数$\chi_{0v}(X)$和$\chi_{0v'}(X)$间的矩阵元，即

$$\langle v\,|P_{\alpha\beta}(\omega,X)|\,v'\rangle.\tag{20.13}$$

它称为**极化率的电子部分**.

在离子晶体中离子部分(20.8)式和电子部分(20.13)式对静态极化率($v'=v$,

$\omega=0$)的贡献大致在同一数量级. 因此当$|\omega|\gg\omega_{vv''}$时,(20.8)式同(20.13)式相比变得非常小,从而可以略去. 实验上,在拉曼散射中采用的入射光频率总高于振动态间跃迁的频率$\omega_{vv'}$. 故在实际问题中考虑跃迁极化率时我们可以略去离子部分而得到

$$P_{\alpha\beta}^{vv'}(\omega)=\langle v\,|P_{\alpha\beta}(\omega,X)|\,v'\rangle\quad(v\neq v'). \tag{20.14}$$

将此式代入(19.18)和(19.19)式,就得到角拉曼散射和总拉曼散射的表达式分别为

$$\frac{(\omega+\omega_{vv'})^4}{2\pi c^3}\sum_i\sum_{\alpha,\beta}\sum_{\gamma,\lambda}n_\alpha^i n_\beta^i\langle v'\,|P_{\alpha\gamma}^*(\omega,X)|\,v\rangle \times\langle v\,|P_{\beta\lambda}(\omega,X)|\,v'\rangle E_\gamma^- E_\lambda^+\mathrm{d}\Omega, \tag{20.15}$$

$$\frac{4(\omega+\omega_{vv'})^4}{3c^3}\sum_{\alpha,\gamma,\lambda}\langle v'\,|P_{\alpha\gamma}^*(\omega,X)|\,v\rangle\langle v\,|P_{\alpha\gamma}(\omega,X)|\,v'\rangle E_\gamma^- E_\lambda^+. \tag{20.16}$$

为了求得实验上观测到的强度,必须将上式对初态量子数v的热分布取平均.

将(20.8)和(20.13)式相加,并令$v'=v$,即得到极化率为

$$P_{\alpha\beta}^{vv}(\omega)=\langle v\,|P_{\alpha\beta}(\omega,X)|\,v\rangle +\frac{1}{\hbar}\sum_{v''}{}'\left\{\frac{\langle v\,|M_\alpha(X)|\,v''\rangle\langle v''\,|M_\beta(X)|\,v\rangle}{\omega_{v''v}+\omega} +\frac{\langle v\,|M_\beta(X)|\,v''\rangle\langle v''\,|M_\alpha(X)|\,v\rangle}{\omega_{v''v}-\omega}\right\}. \tag{20.17}$$

当考虑红外区域中的折射性质时,电子部分和离子部分大小相等,因而都不可忽略. 但由于在红外区域中$|\omega|$要小于电子跃迁频率ω_{n0},我们又可以令电子部分中$\omega=0$而不致带来很大误差(见$P_{\alpha\beta}(\omega,X)$的表达式). 而且,如果我们把$P_{\alpha\beta}(\omega,X)$展开成$X-X^0$的泰勒级数,其常数项是最为重要的(注意这种说法不适于$\boldsymbol{M}(X)$,因为在离子部分仅出现$\boldsymbol{M}(X)$的非对角矩阵元;常数项对它们无贡献). 因此在红外区域我们近似地有

$$P_{\alpha\beta}^{vv}(\omega)=P_{\alpha\beta}(0,X^0) +\frac{1}{\hbar}\sum_{v''\neq v}\left\{\frac{\langle v\,|M_\alpha(X)|\,v''\rangle\langle v''\,|M_\beta(X)|\,v\rangle}{\omega_{v''v}+\omega} +\frac{\langle v\,|M_\beta(X)|\,v''\rangle\langle v''\,|M_\alpha(X)|\,v\rangle}{\omega_{v''v}-\omega}\right\}. \tag{20.18}$$

其电子部分实际上是一个常数,与频率和温度都无关(因为它不依赖于v).

为包含吸收效应,只需将$R_{\alpha\beta}^{ll}(\omega)$的表达式(18.46)加入到极化率表达式(20.18)中. 在讨论红外光学时可以把(18.46)式中的求和限制在属于最低电子能级的状态,因为其他项引起的只是在高得多的电子频率ω_{n0}处的吸收. 保留下来的项中的矩阵元均可用函数$\boldsymbol{M}(X)$表示之,从而公式变为

$$R_{\alpha\beta}^{vv}(\omega)=\frac{\mathrm{i}\pi}{\hbar}\sum_{v''}\{\langle v\,|M_\alpha(X)|\,v''\rangle\langle v''\,|M_\beta(X)|\,v\rangle\delta(\omega+\omega_{v''v})$$

$$-\langle v\,|M_{\beta}(X)|\,v''\rangle\langle v''\,|M_{\alpha}(X)|\,v\rangle\delta(\omega-\omega_{v''v})\}. \tag{20.19}$$

在实际应用中我们必须将(20.18)和(20.19)式对量子数 v 的热分布取平均.

21　光学参数的展开与光学效应的分类

在普拉切克(Placzek)近似中,各种光学效应仅依赖于 $\boldsymbol{M}(X)$,$P_{\alpha\beta}(\omega,X)$,以及处于最低电子能级的核运动波函数. 这里核的运动一般借助于简正坐标以谐波近似来讨论. 对光学效应的概括研究和分类首先通过把函数 $\boldsymbol{M}(X)$和 $P_{\alpha\beta}(\omega,X)$对简正坐标作如下的泰勒展开而得到:

$$\boldsymbol{M}(X)=\boldsymbol{M}(X^0)+\sum_j\boldsymbol{M}(j)q_j+\frac{1}{2}\sum_{j,j'}\boldsymbol{M}(j,j')q_jq_{j'}+\cdots, \tag{21.1}$$

$$P_{\alpha\beta}(\omega,X)=P_{\alpha\beta}(\omega,X^0)+\sum_jP_{\alpha\beta}(j)q_j+\frac{1}{2}\sum_{j,j'}P_{\alpha\beta}(j,j')q_jq_{j'}+\cdots, \tag{21.2}$$

式中系数认为是对 j 和 j' 对称的:

$$\boldsymbol{M}(j,j')=\boldsymbol{M}(j',j),\quad P_{\alpha\beta}(j,j')=P_{\alpha\beta}(j',j),\ 等等. \tag{21.3}$$

我们观察到关于拉曼散射强度和极化率张量的公式(见(20.15),(20.16),(20.18)及(20.19)式)均依赖于下列类型的矩阵元乘积:

$$\langle v\,|A(q)|\,v'\rangle\langle v'\,|B(q)|\,v\rangle, \tag{21.4}$$

式中 $A(q)$和 $B(q)$是 $\boldsymbol{M}(X)$或 $P_{\alpha\beta}(\omega,X)$的分量,因此根据(21.1)和(21.2)式,它们可表示为泰勒级数

$$\left.\begin{aligned}A(q)&=A_0+\sum_jA_jq_j+\frac{1}{2}\sum_{jj'}A_{jj'}q_jq_{j'}+\cdots\quad(A_{jj'}=A_{j'j}),\\B(q)&=B_0+\sum_jB_jq_j+\frac{1}{2}\sum_{jj'}B_{jj'}q_jq_{j'}+\cdots\quad(B_{jj'}=B_{j'j}).\end{aligned}\right\} \tag{21.5}$$

我们特别注意到要想对光学公式进行所需要的热平均,只需针对一个固定的跃迁频率 $\omega_{vv'}$ 将(21.4)式形式的乘积对 v 求平均. 因为在拉曼散射的情形,我们所感兴趣的是一给定谱线(或一固定频移)强度的热平均. 而对极化率来说上述乘积要乘上仅依赖于跃迁频率的系数((20.18)式中的 $1/(\omega_{vv'}\pm\omega)$和(20.19)式中的 $\delta(\omega\pm\omega_{v'v})$),因此只需对固定的跃迁频率取乘积的热平均.

在谐波近似中量子数 v 代表振子量子数 $v_j(j=1,2,\cdots,3n)$的集合,其中每一个相应于一个简正坐标. 可以按照由所有振子参与的跳跃总数而把跃迁分类为不同的级次;就是说,从 $v(v_1,v_2,\cdots,v_{3n})$到 $v'(v_1',v_2',\cdots,v_{3n}')$的跃迁是 r 级的,而

$$r=\sum_j|v_j-v_j'|. \tag{21.6}$$

在这个跃迁中,除非指数 α,β,γ 等分别等于或大于$|v_j-v_j'|$, $|v_{j'}-v_{j'}'|$,等等,否则乘积 $q_j^{\alpha}q_{j'}^{\beta}q_{j''}^{\gamma}$ 的矩阵元为零. 从而立即看出,对于一个第 r 级的跃迁,低于 r 次方的

$A(q)$和 $B(q)$的项对其矩阵元无贡献；对矩阵元的最大贡献来自 r 次方项

$$q_j\ |v_j-v_j'|\ q_{j'}\ |v_{j'}-v_{j'}'|\ \cdots,$$

因为更高次方项要小得多.

一级跃迁乃由于一个振子的单个跃迁(向上或向下)，其跃迁频率为$\pm\omega_j$($j=1,2,\cdots,3n$). 如果忽略高次贡献，关于一级跃迁的(21.4)式的值显然就是

$$\begin{aligned}\langle v\,|A(q)|\,v'\rangle\langle v'\,|B(q)|\,v\rangle &= \langle v_j\,|A_jq_j|\,v_j\pm 1\rangle\langle v_j\pm 1\,|B_jq_j|\,v_j\rangle \\ &= A_jB_j\langle v_j\,|q_j|\,v_j\pm 1\rangle\langle v_j\pm 1\,|q_j|\,v_j\rangle.\end{aligned} \tag{21.7}$$

上下两种符号分别相应于跃迁频率为$-\omega_j$ 和ω_j. 借助于第 149 页的表 28，很容易求得热平均值：

一级跃迁

$$\begin{array}{c|l} \{\langle v\,|A(q)|\,v'\rangle\langle v'\,|B(q)|\,v\rangle\}_{\mathrm{Av}} & \omega_{vv'} \\ \hline A_jB_j\begin{cases}\mathrm{e}^{-\beta_j}C_j \\ C_j\end{cases} & \begin{array}{l}\omega_j; \\ -\omega_j.\end{array}\end{array} \tag{21.8}$$

二级跃迁则是由于单一振子的双跳跃或两个不同振子的单一跳跃；其跃迁频率分别为**泛音频率**$\pm 2\omega_j$ 或组合频率$\pm(\omega_j+\omega_{j'})$(**频率之和**)和$\pm(\omega_j-\omega_{j'})$(**频率之差**). 对于二级跃迁，我们只需保留(21.4)式中 $A(q)$和 $B(q)$的二次项；由此可得

$\langle v\|A(q)\|v'\rangle\langle v'\|B(q)\|v\rangle$	$\omega_{vv'}$
$\frac{1}{4}A_{jj}B_{jj}\langle v_j\|q_j^2\|v_j\pm 2\rangle\langle v_j\pm 2\|q_j^2\|v_j\rangle$	$\mp 2\omega_j$;
$\{A_{jj'}\langle v_j\|q_j\|v_j\pm 1\rangle\langle v_{j'}\|q_{j'}\|v_{j'}\pm 1\rangle\}\{B_{jj'}\langle v_j\pm 1\|q_j\|v_j\rangle\langle v_{j'}\pm 1\|q_{j'}\|v_{j'}\rangle\}$	$\mp\omega_j\mp\omega_{j'}$;
$\{A_{jj'}\langle v_j\|q_j\|v_j\pm 1\rangle\langle v_{j'}\|q_{j'}\|v_{j'}\mp 1\rangle\}\{B_{jj'}\langle v_j\pm 1\|q_j\|v_j\rangle\langle v_{j'}\mp 1\|q_{j'}\|v_{j'}\rangle\}$	$\mp\omega_j\pm\omega_{j'}$,

(21.9)

式中对每一种情形或取全部上面的、或取全部下面的符号. 借助于表 28 求得的热平均值如下：

二级跃迁

$$\begin{array}{l|ll} \{\langle v|A(q)|v'\rangle\langle v'|B(q)|v\rangle\}_{\mathrm{Av}} & \omega_{vv'} & \\ \hline \frac{1}{2}A_{jj}B_{jj}\begin{cases}\mathrm{e}^{-2\beta_j}C_j^2 \\ C_j^2\end{cases} & \left.\begin{array}{r}2\omega_j \\ -2\omega_j\end{array}\right\} & \text{泛音;} \\ A_{jj'}B_{jj'}\begin{cases}\mathrm{e}^{-(\beta_j+\beta_{j'})}C_jC_{j'} \\ C_jC_{j'}\end{cases} & \left.\begin{array}{r}(\omega_j+\omega_{j'}) \\ (-\omega_j-\omega_{j'})\end{array}\right\} & \text{合频;} \\ A_{jj'}B_{jj'}\begin{cases}\mathrm{e}^{-\beta_j}C_jC_{j'} \\ \mathrm{e}^{-\beta_{j'}}C_jC_{j'}\end{cases} & \left.\begin{array}{r}(\omega_j-\omega_{j'}) \\ (-\omega_j+\omega_{j'})\end{array}\right\} & \text{差频.}\end{array} \tag{21.10}$$

如果对于一个特定的跃迁,(21.8)或(21.10)式给出的值为零,我们就说该跃迁对于这种特定的光学效应是**禁戒**的. 由于上述公式中一概略去了高次项的贡献,所以禁戒跃迁的贡献并不是零,只是极其微小. 这样如果 $\boldsymbol{M}(j)$(见(21.1)式)为零,则对极化率来说一级跃迁 $\pm\omega_j$ 禁戒;要想求得一有限的贡献就必须进而考虑 $\boldsymbol{M}(X)$的三次项.

可以按所含跃迁的级次来对光学效应分类. 于是一级拉曼散射由频率为 $|\omega\pm\omega_j|$ 的谱线组成,二级拉曼散射由频率为 $|\omega\pm2\omega_j|$, $|\omega\pm(\omega_j+\omega_{j'})|$ 和 $|\omega\pm(\omega_j-\omega_{j'})|$ 的谱线组成. 类似地,若用(20.18)式的极化率来讨论折射性质,即得到色散频率为 $|\omega_j|$ 的一级色散和色散频率为 $|2\omega_j|$ 及 $|\omega_j\pm\omega_{j'}|$ 的二级色散. 通过将(21.8)和(21.10)式代入(20.15),(20.16),(20.18)和(20.19)式作简单计算,可以直接写出一级、二级拉曼散射强度和色散公式. 然而在晶体中存在着严格的选择定则,使大部分跃迁成为禁戒的. 因此我们留到第七章再明确讨论光学公式,在该章中将特别针对晶体点阵的情形详细推导光学公式.

但在这里还是可以考虑一个令人感兴趣的特殊结果,即一级极化率与温度无关. 如果我们舍弃(20.18)式中除相应于一级跃迁以外的所有各项,并借助于(21.8)式求热平均,即得一级极化率为

$$
\begin{aligned}
\{P_{\alpha\beta}^{vv}(\omega)\}_{\mathrm{Av}} &= P_{\alpha\beta}(0,X^0)+\frac{1}{\hbar}\sum_j M_\alpha(j)M_\beta(j)\\
&\quad\times\left\{\frac{\mathrm{e}^{-\beta_j}}{-\omega_j+\omega}+\frac{\mathrm{e}^{-\beta_j}}{-\omega_j-\omega}+\frac{1}{\omega_j+\omega}+\frac{1}{\omega_j-\omega}\right\}C_j\\
&= P_{\alpha\beta}(0,X^0)+\frac{1}{\hbar}\sum_j M_\alpha(j)M_\beta(j)\\
&\quad\times(1-\mathrm{e}^{-\beta_j})C_j\left(\frac{2\omega_j}{\omega_j^2-\omega^2}\right).
\end{aligned}
\tag{21.11}
$$

代入关于 C_j 的明确表达式(16.16),发现$\{P_{\alpha\beta}^{vv}(\omega)\}_{\mathrm{Av}}$简化为与温度无关的表达式

$$
\{P_{\alpha\beta}^{vv}(\omega)\}_{\mathrm{Av}} = P_{\alpha\beta}(0,X^0)+\sum_j\frac{M_\alpha(j)M_\beta(j)}{\omega_j^2-\omega^2}.
\tag{21.12}
$$

用同样方法我们发现(20.19)式的反厄米部分为

$$
\begin{aligned}
\{R_{\alpha\beta}^{vv}(\omega)\}_{\mathrm{Av}} &= \frac{\mathrm{i}\pi}{\hbar}\sum_j M_\alpha(j)M_\beta(j)\{\mathrm{e}^{-\beta_j}\delta(\omega-\omega_j)\\
&\quad-\mathrm{e}^{-\beta_j}\delta(\omega+\omega_j)+\delta(\omega+\omega_j)-\delta(\omega-\omega_j)\}C_j\\
&= \frac{\mathrm{i}\pi}{2}\sum_j M_\alpha(j)M_\beta(j)\left(\frac{1}{\omega_j}\right)\{\delta(\omega+\omega_j)-\delta(\omega-\omega_j)\},
\end{aligned}
\tag{21.13}
$$

它也是与温度无关的.

人们可能注意到在离子晶体中 $\boldsymbol{M}(X)$展开式的一次项预期会特别大. 于是我

们考虑理想模型，其中离子为刚性结构，不因离子位移而发生形变. 数学上可以这样来表述这个模型：令 Z_k 为第 k 个核的原子数，$X_\alpha(k)$为它的坐标. 刚性离子的假设意味着永远有 $Z_k-z_k(z_k=$离子电荷$)$个坐标为 $x_\alpha(k,s)(s=1,2,\cdots,Z_k-z_k)$的电子属于每一个同 k 一样的核，从而电子波函数 $\phi_0(x,X)$只是一个相对坐标

$$x'_\alpha(k,s)=x_\alpha(k,s)-X_\alpha(k) \tag{21.14}$$

的函数 $\phi(x')$. 电矩算符 $\boldsymbol{M}(x,X)$显然为

$$\boldsymbol{M}(x,X)=e\sum_k\left(Z_k\boldsymbol{X}(k)-\sum_{s=1}^{Z_k-z_k}\boldsymbol{x}(k,s)\right)=e\sum_k z_k\boldsymbol{X}(k)-e\sum_{k,s}\boldsymbol{x}'(k,s). \tag{21.15}$$

依据(20.3)式以电子波函数 $\phi(x')$来构成函数 $\boldsymbol{M}(X)$，即有

$$\boldsymbol{M}(X)=\sum_k(z_ke)\boldsymbol{u}(k)+\boldsymbol{M}(X^0), \tag{21.16}$$

其中 $\boldsymbol{M}(X^0)$是常数项

$$e\sum_k z_k\boldsymbol{X}^0-e\sum_{k,s}\int\phi^*(x')\boldsymbol{x}'(k,s)\phi(x')\mathrm{d}x'. \tag{21.17}$$

(21.16)式说明除去无关的常数项以外，$\boldsymbol{M}(X)$的展开式只由线性项组成(如对简正坐标展开，当然仍是同样情形，因为简正坐标通过线性变换与 $\boldsymbol{u}(k)$相关)；线性项简单地就是离子电荷位移引起的电矩. 换句话说，离子电荷只对一级效应有直接贡献. 而在非离子晶体中的一级效应以及离子晶体和非离子晶体中的高级效应，则由电子云的形变所引起.

第五章 长 波 法

22 完整晶格几何学

为了本章及以后各章的普遍性讨论，必须提供一个系统的表述体制. 这里首先让我们系统地介绍这种普遍性表述，这种表述方式曾经在第一篇中偶尔作过介绍(特别是在第 6 节和第 11 节).

我们先从最简单的空间周期结构，亦即布拉维格子，开始讲起，这种晶格是由三个**基矢量** $\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2, \boldsymbol{a}_3$(不共面)组成的. 由下式：

$$\boldsymbol{x}(l) = l^1\boldsymbol{a}_1 + l^2\boldsymbol{a}_2 + l^3\boldsymbol{a}_3 \quad (l^1, l^2, l^3 \text{ 是整数}) \tag{22.1}$$

定义的格点占据着晶格元胞的顶角，该晶格元胞是由边棱 $\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2, \boldsymbol{a}_3$ 围成的平行六面体. 为简单起见，整数(l^1, l^2, l^3)，即所谓**元胞指数**，有时候用单个字母 l 表示. 如果布拉维格子的格点上的原子都是相同的，就是一个简单的晶格.

晶格一般具有复合结构，由若干具有等同结构(即具有相同的基矢量)的布拉维格子穿插在一起组成；不同的布拉维格子的格点可以被同类原子占据，或者被不同类原子占据(分别有金刚石和 NaCl 为例). 因而在一个复合晶格的元胞内，我们会发现若干原子，每一个布拉维子格子都提供一个原子；这些原子被认为构成了晶格的**基**. 如果我们把一个简单晶格形象地视为单个原子的周期性重复，那么我们就可以把一套复合晶格看成是此基中原子组作为一个整体的周期性重复.

一般地，在完整晶格中原子核的位置矢量可表示为

$$\boldsymbol{x}\binom{l}{k} = \boldsymbol{x}\binom{l}{-} + \boldsymbol{x}\binom{-}{k} = \boldsymbol{x}(l) + \boldsymbol{x}(k), \tag{22.2}$$

这里，如果不会出现意思上的误解，如式中所示，可略去横线号. k 是**基指数**，用来区分元胞中不同的原子核，取值 $0, 1, \cdots, (n-1)$，n 是基中原子核数. 为明确起见，有时候可这样选取原点，使

$$\boldsymbol{x}\binom{-}{0} = \boldsymbol{0}. \tag{22.3}$$

让我们用基矢量表示 $\boldsymbol{x}(k)$ 如下：

$$\boldsymbol{x}(k) = \lambda^1(k)\boldsymbol{a}_1 + \lambda^2(k)\boldsymbol{a}_2 + \lambda^3(k)\boldsymbol{a}_3, \tag{22.4}$$

并要求

$$0 \leqslant \lambda^i(k) < 1 \quad (i = 1,2,3). \tag{22.5}$$

如果我们把由原点画出的 $\boldsymbol{a}_1,\boldsymbol{a}_2,\boldsymbol{a}_3$ 所围成的元胞称为**零元胞**,那么上面的要求只不过意味着,在零元胞内的所有原子核的元胞指数都为零.

利用基矢量可以方便地将任何位置矢量(长度量纲)表示成下面的式子:

$$\boldsymbol{x}(\xi) = \xi^1\boldsymbol{a}_1 + \xi^2\boldsymbol{a}_2 + \xi^3\boldsymbol{a}_3, \tag{22.6}$$

分量(ξ^1,ξ^2,ξ^3)是无量纲的.另一方面,倒易基矢量

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{b}^1 &= \frac{\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3}{\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3}, \\ \boldsymbol{b}^2 &= \frac{\boldsymbol{a}_3\times\boldsymbol{a}_1}{\boldsymbol{a}_2\cdot\boldsymbol{a}_3\times\boldsymbol{a}_1}, \\ \boldsymbol{b}^3 &= \frac{\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2}{\boldsymbol{a}_3\cdot\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2} \end{aligned}\right\} \tag{22.7}$$

则具有长度倒数量纲.这两组互补基矢量满足下面的关系:

$$\boldsymbol{b}^\alpha\cdot\boldsymbol{a}_\beta = \delta_{\alpha\beta}$$

$$\left(\text{克罗内克符号 } \delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 0, & \alpha\neq\beta \\ 1, & \alpha=\beta \end{cases}\right). \tag{22.8}$$

有时候把具有长度倒数量纲的矢量说成是属于倒易空间的;利用倒易基矢量可以把这样的矢量表示如下:

$$\boldsymbol{y}(\eta) = \eta_1\boldsymbol{b}^1 + \eta_2\boldsymbol{b}^2 + \eta_3\boldsymbol{b}^3, \tag{22.9}$$

分量(η_1,η_2,η_3)是无量纲的数.如果这些分量是整数,则利用另外一组字母 $h(h_1,h_2,h_3)$来表示是方便的.对所有可能的 h 值,矢量 $\boldsymbol{y}(h)$在倒易空间产生一个布拉维格子,称为**倒易晶格**.

将 $\boldsymbol{x}(\xi)$和 $\boldsymbol{y}(\eta)$分别与其互补基矢量作标量乘法,可以获得它们的各分量,如下所示:

$$\boldsymbol{b}^\alpha\cdot\boldsymbol{x}(\xi) = \boldsymbol{b}^\alpha\cdot(\xi^1\boldsymbol{a}_1 + \xi^2\boldsymbol{a}_2 + \xi^3\boldsymbol{a}_3) = \xi^\alpha, \tag{22.10}$$

$$\boldsymbol{a}_\alpha\cdot\boldsymbol{y}(\eta) = \boldsymbol{a}_\alpha\cdot(\eta_1\boldsymbol{b}^1 + \eta_2\boldsymbol{b}^2 + \eta_3\boldsymbol{b}^3) = \eta_\alpha. \tag{22.11}$$

上面的关系式可直接从(22.8)式导出.类似地,借助(22.8)式求得

$$\boldsymbol{x}(\xi)\cdot\boldsymbol{y}(\eta) = \xi^1\eta_1 + \xi^2\eta_2 + \xi^3\eta_3 = (\xi_n). \tag{22.12}$$

熟悉张量运算的读者将会看出,可以把 $\boldsymbol{a}_1,\boldsymbol{a}_2,\boldsymbol{a}_3$ 看做一组协变基矢量,而把 $\boldsymbol{b}^1,\boldsymbol{b}^2,\boldsymbol{b}^3$ 看做相应的逆变基矢量.ξ^i和η_i 分别是逆变和协变分量.在每种情况所引入的上标和下标都与张量运算中的常规约定一致.利用基矢量可以算出度规系数

$$g_{\alpha\beta} = \boldsymbol{a}_\alpha\cdot\boldsymbol{a}_\beta, \tag{22.13}$$

$$g^{\alpha\beta} = \boldsymbol{b}^\alpha\cdot\boldsymbol{b}^\beta, \tag{22.14}$$

$$g_\alpha^\beta = \boldsymbol{a}_\alpha\cdot\boldsymbol{b}^\beta(=\delta_{\alpha\beta}). \tag{22.15}$$

利用这些系数，可以写出

$$\boldsymbol{x}(\xi)\cdot\boldsymbol{x}(\xi)=\sum_{\alpha,\beta}g_{\alpha\beta}\xi^{\alpha}\xi'^{\beta};\tag{22.16}$$

$$\boldsymbol{y}(\eta)\cdot\boldsymbol{y}(\eta')=\sum_{\alpha,\beta}g^{\alpha\beta}\eta_{\alpha}\eta'_{\beta}.\tag{22.17}$$

由(22.12)式得出，晶格基矢量 $\boldsymbol{x}(l)$ 和倒易晶格基矢量 $\boldsymbol{y}(h)$ 的标量积是一个整数. 由于这一事实，正如我们在第 6 节中曾看到的那样，在描述满足周期性边界条件的晶格波时，倒易晶格矢量是很有用的. 下面，我们进一步举出一些例子，以说明例易晶格矢量的用处.

我们注意到，如果 $\boldsymbol{y}(h)$ 是一个倒易晶格矢量，那么函数

$$\exp\{2\pi i\boldsymbol{y}(h)\cdot\boldsymbol{x}\}\tag{22.18}$$

对 $\boldsymbol{x}$(相对 $\boldsymbol{a}_1,\boldsymbol{a}_2,\boldsymbol{a}_3$)是周期性的. 显然，如果我们把一个晶格矢量 $\boldsymbol{x}(l)$ 加到 $\boldsymbol{x}$ 上去，这个函数不变. 实际上，相应于所有可能的倒易晶格矢量的函数(22.18)形成了一个函数的全集，利用它可以把所有这样的周期函数展开. 在此让我们考虑一个周期函数 $f(\boldsymbol{x})$. 如果我们用 $\boldsymbol{x}$ 的分量 ξ^1,ξ^2,ξ^3 作为自变量，那么按定义，函数 $f(\xi^1,\xi^2,\xi^3)$ 对所有三个变量 ξ^1,ξ^2,ξ^3 都是周期性的，且周期为 1. 于是，我们将它展开成如下的傅里叶级数：

$$f(\xi^1,\xi^2,\xi^3)=\sum_{h}g(h_1,h_2,h_3)\mathrm{e}^{2\pi i(h_1\xi^1+h_2\xi^2+h_3\xi^3)},\tag{22.19}$$

这里的系数由下式给出：

$$g(h_1,h_2,h_3)=\int_0^1\mathrm{d}\xi^1\int_0^1\mathrm{d}\xi^2\int_0^1\mathrm{d}\xi^3\{f(\xi^1,\xi^2,\xi^3)\times\mathrm{e}^{-2\pi i(h_1\xi^1+h_2\xi^2+h_3\xi^3)}\}.\tag{22.20}$$

可以把指数(h_1,h_2,h_3)看做是倒易晶格矢量 $\boldsymbol{y}(h)$ 的分量. 这时从(22.12)式立刻可知，利用矢量 $\boldsymbol{x}$ 也可以把(22.19)式直接写成以下形式：

$$f(\boldsymbol{x})=\sum_{h}g(\boldsymbol{y})\mathrm{e}^{2\pi i\boldsymbol{y}(h)\cdot\boldsymbol{x}}.\tag{22.21}$$

类似地，可以把(22.20)式写成下面的形式：

$$g(\boldsymbol{y})=\frac{1}{v_a}\int_{\text{元胞}}f(\boldsymbol{x})\mathrm{e}^{-2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}}\mathrm{d}\boldsymbol{x},\tag{22.22}$$

这里 v_a 是晶格元胞体积，而 $\mathrm{d}\boldsymbol{x}$ 像通常那样表示体积元 $\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1\mathrm{d}\boldsymbol{x}_2\mathrm{d}\boldsymbol{x}_3$. 因子 $1/v_a$ 来源于积分变量从 ξ^1,ξ^2,ξ^3 变成 x_1,x_2,x_3 时所引入的雅可比(Jacobi)式. 如果我们用上标表示基矢量的笛卡儿分量，则有

$$\left.\begin{aligned}x_1&=\xi^1a_1^1+\xi^2a_2^1+\xi^3a_3^1,\\x_2&=\xi^1a_1^2+\xi^2a_2^2+\xi^3a_3^2,\\x_3&=\xi^1a_1^3+\xi^2a_2^3+\xi^3a_3^3.\end{aligned}\right\}\tag{22.23}$$

为了从 $d\xi^1 d\xi^2 d\xi^3$ 变到 $dX = dx_1 dx_2 dx_3$，必须引入雅可比式 $\partial(\xi^1, \xi^2, \xi^3)/\partial(x_1, x_2, x_3)$，它是下式的倒数：

$$\frac{\partial(x_1, x_2, x_3)}{\partial(\xi^1, \xi^2, \xi^3)} = \begin{vmatrix} a_1^1 & a_1^2 & a_1^3 \\ a_2^1 & a_2^2 & a_2^3 \\ a_3^1 & a_3^2 & a_3^3 \end{vmatrix} = \boldsymbol{a}_1 \cdot \boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3 = v_a. \tag{22.24}$$

为了将具有晶格周期性的函数进行傅里叶展开，(22.21)式提供了一个最方便的表达式.

在布拉维格子中任何三个随意选定的格点都确定一个**晶面**. 因为在布拉维格子中所有格点在结构上都是等价的，所以在整个晶面上这三点都应该能够无限地重复出现；因此在理想的无限晶格中的一个晶面都必须含有无限数量的格点. 如果通过晶格中每一个格点画出一个平行于某一晶面的平面，那么所有格点会被分成一系列互相平行的晶面. 从格点的互相等价性得出，由此获得的晶面是等间距的. 这样的晶面系统可用米勒指数来表示. 而米勒指数定义如下：考虑两个相距 $\boldsymbol{a}_1$ 的格点，因为两个格点本身都处于相应的晶面内，连接两点的矢量 $\boldsymbol{a}_1$ 被夹在其间的晶面截成相等的线段. 那么线段数 h_1 就是第一个米勒指数. 类似地考虑 $\boldsymbol{a}_2, \boldsymbol{a}_3$ 分割情况，我们得到另外两个指数 h_2, h_3.

我们可以把一个倒易晶格矢量同一组晶面联系起来，该倒易晶格矢量以相应的米勒指数作为其分量. 这时，可以把描述该晶面的方程直接写成下面的形式：

$$\boldsymbol{x} \cdot \boldsymbol{y}(h) = \xi^1 h_1 + \xi^2 h_2 + \xi^3 h_3 = \text{整数}. \tag{22.25}$$

为了证明这些方程是正确的，首先我们注意到，晶面(22.25)式实际上的确包含了晶格中全部格点，因为很显然，每一个晶格矢量 $\boldsymbol{x}(l)$ 都满足形如(22.25)式的方程，右边相应的整数是

$$l^1 h_1 + l^2 h_2 + l^3 h_3.$$

如果我们从格点 $\boldsymbol{x}(l)$ 移到 $\boldsymbol{x}(l) + \boldsymbol{a}_1$，上面的整数增加 h_1. 这意味着第二个点处在从第一个点数起的第 h_1 个晶面上，因此，相连矢量 $\boldsymbol{a}_1$ 被插入中间的晶面截成 h_1 段. 由此得出 h_1, h_2, h_3 的确是米勒指数.

通过给定的基矢量，我们引入了布拉维格子. 由给定的布拉维格子求基矢量的逆问题并没有唯一的解. 实际上，可能选择的基矢量的数量是无限的. 让我们在布拉维格子中选取任一晶面；在晶面内的格点形成一个二维晶格. 如果为这个二维晶格选取两个基矢量作为 $\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2$，那么，将该晶面内一个格点与其两个相邻晶面之一的**任意**格点相连接的矢量可以选做 $\boldsymbol{a}_3$. 显然这种选择的数量是无限多的. 在一般的晶体理论的处理中，基矢量的选择常常是无关紧要的. 在实际应用中，考虑到方便性而作出选择.

23　无限晶格模型与普遍性不变式

在现实中我们关心的当然总是有限尺寸的晶体.但是在有限晶体的表面附近,非均匀条件仅仅产生一些特别的表面效应,对于体性质的讨论没有什么关系.如果把晶格想象成在所有方向都无限地延伸,我们就可以避免为表面条件去作多余的假设.

但是,为了合法地利用无限晶格模型,需要进行慎重的讨论.让我们以平衡条件为例.在前一章我们曾看到,在分子系统中必须利用原子核离开其平衡位形的位移来描述它们的运动,而在平衡位形状态每一个原子核都不受力.对无限晶格来说,所不同的是,为了描述平衡位形,仅仅要求每一个原子核都在平衡位置是不够的.实际上,在无限晶格中平衡条件包含以下两点:

(i)　每一个原子核都在平衡位置;
(ii)　系统的位形相应于零应力.　　(23.1)

要求(ii)以及要求(i)的必要性从下面可以看出来:无限晶格模型在本质上是对有限晶体内所处状态的理想化,忽略了表面的直接影响.在有限晶体内,每一个原子核都处于平衡状态(包括在表面附近的那些原子核).在整个晶体中所有的应力都自动消失.因此,如果在无限晶格模型中要沿用这个条件,则必须满足条件(ii).为了认识到在无限晶格中这个条件并不是自动满足的,只需返回到第 5 节中所讨论的线性链.我们曾经看到,只要链中粒子等间隔,它们就处于平衡状态;然而,一般在链中存在着张力.在这个例子中,条件(ii)与要求这种张力等于零是等价的.在后面几节中我们还要进一步讨论平衡条件问题.

在不同类型固体中,保持晶格聚合在一起的力在性质上相差甚远.但是,除了电子能级彼此无限靠近的金属以外,绝热近似一般是可以应用的.因此,我们将基于绝热近似导出普遍理论公式,而对力不作其他特别的假设.用这种方法可以获得普遍性结果,除了金属以外,对所有晶体它们都是适用的.

我们曾看到,在绝热近似中,核的运动及其对电学和光学性质的影响都可以用核坐标的某些函数,即有效势函数 $M(X)$ 和 $P_{\alpha\beta}(\omega,X)$ 来表征.完全撇开具体晶格实际具备的特有的物理和几何性质,上面这些函数受到若干一般性限制,这些限制来自某些不变性条件.这些不变性条件分为两类:

(a)　晶格周期性的基本性质要求:如果整个晶格移动了一个晶格矢量 $\boldsymbol{x}(e)$,那么该晶格再一次与自身重合一致.

(b)　对于晶格的**刚性**位移,物理量的变换是协变性的(例如,势能、矩和极化率分别按标量、矢量和张量变换).换句话说,如果我们自始至终把物理量同与晶体有取向相似的笛卡儿坐标轴联系在一起,那么无论位移如何,物理量都是不变的.　　(23.2)

在本节的其余部分，我们将具体地发展和推广这些条件.

在上一章我们曾以泰勒级数的形式给出了势函数、电矩 $\boldsymbol{M}(X)$ 和极化率 $\boldsymbol{P}_{\alpha\beta}(\omega,X)$. 在下一章我们将看到，使用这些与无限晶格模型相关的展开式需要慎重，因为对于整个晶体上面这些函数的实际数值是无限大的；因此它们最终必须归一化到有限体积.（但是，我们不能一开始就把这些函数看成已经归一化到单位体积，因为这仅仅对于完全均匀的位形才有可能，而我们必须研究原子核任意位移的位形. 最后的归一化将涉及热力学上均匀的晶格，而不是微观上均匀的晶格.）暂时我们只需注意到，在泰勒展开式中的常数项是无意义的发散量；代替它们的是，对于平衡位形，我们将需要每单位体积的势能、矩和极化率. 如果这些展开式是相对核位移 $\boldsymbol{u}\binom{l}{k}$ 做出的，我们可把展开式系数表示成以下形式：

$$\left.\begin{aligned}
\Phi_\alpha\binom{l}{k} &= \left[\frac{\partial\Phi}{\partial u_\alpha\binom{l}{k}}\right]_0, \\
\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} &= \left[\frac{\partial^2\Phi}{\partial u_\alpha\binom{l}{k}\partial u_\beta\binom{l'}{k'}}\right]_0, \\
\Phi_{\alpha\beta\gamma}\begin{pmatrix} l & l' & l'' \\ k & k' & k'' \end{pmatrix} &= \left[\frac{\partial^3\Phi}{\partial u_\alpha\binom{l}{k}\partial u_\beta\binom{l'}{k'}\partial u_\gamma\binom{l''}{k''}}\right]_0, \\
M_{\alpha,\beta}\binom{l}{k} &= \left[\frac{\partial M_\alpha(X)}{\partial u_\beta\binom{l}{k}}\right]_0, \\
M_{\alpha,\beta\gamma}\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} &= \left[\frac{\partial^2 M_\alpha(X)}{\partial u_\beta\binom{l}{k}\partial u_\gamma\binom{l'}{k'}}\right]_0, \text{等等}, \\
P_{\alpha\beta,\gamma}\binom{l}{k} &= \left[\frac{\partial P_{\alpha\beta}(\omega,X)}{\partial u_\gamma\binom{l}{k}}\right]_0, \\
P_{\alpha\beta,\gamma\lambda}\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} &= \left[\frac{\partial^2 P_{\alpha\beta}(\omega,X)}{\partial u_\gamma\binom{l}{k}\partial u_\lambda\binom{l'}{k'}}\right]_0, \text{等等}.
\end{aligned}\right\}\tag{23.3}$$

与展开式中常数项相反，这些系数是十分确定的有限量. 因此，$-\Phi_\alpha\binom{l}{k}$ 是零位形

中作用在$\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$上的力；$-\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix}$是在一级近似下，由于$\beta$方向上$\begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix}$的单位位移而作用在$\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$上的力之$\alpha$分量，等等. 在普遍理论中，利用上面这些系数，连同平衡位形的势函数、矩$\boldsymbol{M}(X^0)$和极化率$\boldsymbol{P}_{\alpha\beta}(\omega,X^0)$的归一化值，一起描述晶体的物理性质.

不变性条件(23.2)对上面的系数提供了某些恒等关系式，我们将推导它们.

由周期性要求立刻得到，**如果将同一组整数加到一个系数的所有元胞指数上，该系统值不变**. 因为加上$l(l^1,l^2,l^3)$等效于将整个晶格移动了一个晶格矢量$\boldsymbol{x}(l)$，于是，一阶系数应该与所有元胞指数l无关，而高阶系数仅依赖于相对元胞指数$l-l'$，$l-l''$，等等. 利用下面的展开系数的另一种表示式，我们可以更明显地把这一事实展示出来：

$$\left.\begin{aligned} &\Phi_\alpha(k)=\Phi_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}, \quad \Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l-l' \\ k\,k' \end{pmatrix}=\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix}, \\ &\Phi_{\alpha\beta\gamma}\begin{pmatrix} l-l'\,l-l'' \\ k\,k'\,k'' \end{pmatrix}=\Phi_{\alpha\beta\gamma}\begin{pmatrix} l & l' & l'' \\ k & k' & k'' \end{pmatrix}, \text{ 等等}, \end{aligned}\right\} \tag{23.4}$$

$$\left.\begin{aligned} &M_{\alpha,\beta}(k)=M_{\alpha,\beta}\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}, \\ &M_{\alpha,\beta\gamma}\begin{pmatrix} l-l' \\ k\,k' \end{pmatrix}=M_{\alpha,\beta\gamma}\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix}, \text{ 等等}, \end{aligned}\right\} \tag{23.5}$$

$$\left.\begin{aligned} &P_{\alpha\beta,\gamma}(k)=P_{\alpha\beta,\gamma}\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}, \\ &P_{\alpha\beta,\gamma\lambda}\begin{pmatrix} l-l' \\ k\,k' \end{pmatrix}=P_{\alpha\beta,\gamma\lambda}\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix}, \text{ 等等}. \end{aligned}\right\} \tag{23.6}$$

这种表示方式对第一阶和第二阶系数特别有用；对于更高阶的系数我们常常必须使用原来的表示式(23.3)，同时要记住，将任意l加到所有元胞指数上去，它们具有不变性.

如果晶格作为一个整体被移动了任意一个矢量$\boldsymbol{\varepsilon}$，显然势函数必须保持不变. 另一方面，对$\boldsymbol{\varepsilon}$的第一级项，由核的这一位移$\left(\text{即所有 } \boldsymbol{u}\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} \text{ 等于 } \boldsymbol{\varepsilon}\right)$我们发现每一个元胞对势函数的改变所作的贡献都具有相同的数值，等于

$$\sum_{k,\alpha}\Phi_\alpha(k)\varepsilon_\alpha. \tag{23.7}$$

因为对所有的$\boldsymbol{\varepsilon}$值，此值必须等于零，所以我们有

$$\sum_k \Phi_\alpha(k)=0. \tag{23.8}$$

下面让我们研究一下围绕格点$\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$发生的晶格均匀形变，这里核的位移由下式给出：

$$u_\alpha\binom{l'}{k'}=\sum_\beta u_{\alpha\beta}\left\{x_\beta\binom{l'}{k'}-x_\beta\binom{l}{k}\right\}. \tag{23.9}$$

在均匀形变之后(请看第 11 节)，该结构仍然是一个完整晶格. 因此对于形变后的晶格，一个与(23.8)式完全类似的关系式仍然成立；这个关系式可以写为

$$\sum_k \frac{\partial \Phi}{\partial u_\alpha\binom{l}{k}}=0, \tag{23.10}$$

这里是对均匀形变位形求导数. 将此导数以位移(23.9)式的展开式表示出来，有

$$\sum_k\left\{\Phi_\alpha(k)-\sum_{l,k}\sum_{\beta,\gamma}\Phi_{\alpha\beta}\binom{l-l'}{k\,k'}u_{\beta\gamma}x_\gamma\binom{l-l'}{k\,k'}+\cdots\right\}=0, \tag{23.11}$$

这里我们曾使用了下面的写法：

$$\boldsymbol{x}\binom{l-l'}{k\,k'}=\boldsymbol{x}\binom{l}{k}-\boldsymbol{x}\binom{l'}{k'}. \tag{23.12}$$

因为(23.11)式对任意 $u_{\alpha\beta}$ 值都成立，所以 $u_{\alpha\beta}$ 的幂级数的各项系数都必须恒等于零. 常数项仅仅导出(23.8)式. 线性项导致新的恒等式

$$\sum_{l,k,k'}\Phi_{\alpha\beta}\binom{l}{k\,k'}x_\gamma\binom{l}{k\,k'}=0. \tag{23.13}$$

让我们考虑某些特别位形的导数值 $\partial\Phi/\partial u_\alpha\binom{l}{k}$，它们是通过原子核从平衡位形产生某种位移而导出的.

假定所有的原子核都从平衡位形移动了相同的矢量

$$\boldsymbol{u}\binom{l}{k}=\boldsymbol{\varepsilon}. \tag{23.14}$$

相应的导数值 $\partial\Phi/\partial u_\alpha\binom{l}{k}$ 由下面的展开式给出：

$$\Phi_\alpha(k)+\sum_{l',k',\beta}\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}l & l'\\ k & k'\end{pmatrix}\varepsilon_\beta+\frac{1}{2}\sum_{l',k',\beta}\sum_{l'',k'',\gamma}\Phi_{\alpha\beta\gamma}\begin{pmatrix}l & l' & l''\\ k & k' & k''\end{pmatrix}\varepsilon_\beta\varepsilon_\gamma+\cdots. \tag{23.15}$$

显然，现在(23.14)式表示该晶格作为一个整体作了一个平移. 因为 $\partial\Phi/\partial u_\alpha\binom{l}{k}$ 的值不会受平移的影响，所以(23.15)式必须与 $\varepsilon_\alpha(\alpha=1,2,3)$ 值无关. 因此，在(23.15)式中线性项及所有高阶项的系数都必须等于零；于是我们有一系列关系式

$$\left.\begin{aligned}&\sum_{l',k'}\Phi_{\alpha\beta}\binom{l-l'}{k\,k'}=\sum_{lk'}\Phi_{\alpha\beta}\binom{l}{k\,k'}=0,\\&\sum_{l',k'}\sum_{l'',k''}\Phi_{\alpha\beta\gamma}\begin{pmatrix}l & l' & l''\\ k & k' & k''\end{pmatrix}=0,\ \text{等等.}\end{aligned}\right\} \tag{23.16}$$

下面再假定原子核的位移如下：

$$u_\beta\binom{l'}{k'}=\sum_\gamma \omega_{\beta\gamma}\left(x_\gamma\binom{l'}{k'}-x_\gamma\binom{l}{k}\right)$$

$$=-\sum_\gamma \omega_{\beta\gamma}x_\gamma\binom{l-l'}{k\,k'},\tag{23.17}$$

这里参数 $\omega_{\beta\gamma}$ 是无穷小的反对称矩阵元：

$$\omega_{\beta\gamma}=-\omega_{\gamma\beta}.\tag{23.18}$$

把 $\partial\Phi/\partial u_\alpha\binom{l}{k}$ 表示成核位移的展开式，有

$$\frac{\partial\Phi}{\partial u_\alpha\binom{l}{k}}=\Phi_\alpha(k)-\sum_{\gamma,l',k'}\Phi_{\alpha\beta}\binom{l-l'}{k\,k'}\omega_{\beta\gamma}x_\gamma\binom{l-l'}{k\,k'}+\cdots\tag{23.19}$$

我们注意到，(23.17)式代表在一级精度下围绕 $\binom{l}{k}$ 点使晶格作无限小旋转时原子核的位移；在同样级次的精度下，旋转的变换矩阵由下式给出：

$$\delta_{\beta\gamma}+\omega_{\beta\gamma}.\tag{23.20}$$

因为对晶格的刚性转动，$\partial\Phi/\partial u_\alpha\binom{l}{k}$ 的行为必须像一个矢量的 α 分量那样：

$$\frac{\partial\Phi}{\partial u_\alpha\binom{l}{k}}=\sum_\beta(\delta_{\alpha\beta}+\omega_{\alpha\beta})\Phi_\beta\binom{l}{k}$$

$$=\Phi_\alpha(k)+\sum_\beta\omega_{\alpha\beta}\Phi_\beta(k).\tag{23.21}$$

为了求 Φ 的导数，将两个不同的表达式(23.19)和(23.21)列成等式，可得关系式

$$\sum_\beta\omega_{\alpha\beta}\Phi_\beta(k)=-\sum_{l',k',\gamma}\Phi_{\alpha\beta}\binom{l-l'}{k\,k'}\omega_{\beta\gamma}x_\gamma\binom{l-l'}{k\,k'}+\cdots$$

$$=-\sum_{l,k',\gamma}\Phi_{\alpha\beta}\binom{l}{k\,k'}\omega_{\beta\gamma}x_\gamma\binom{l}{k\,k'}+\cdots.\tag{23.22}$$

因为在一级精度下这个关系式必须是恒等的，所以我们可以令参数 $\omega_{\alpha\beta}=-\omega_{\beta\alpha}$ 的线性项系数相等. 为此，将(23.22)式对 $\omega_{\mu\nu}=-\omega_{\nu\mu}$ 微分，尔后再令参数 $\omega_{\alpha\beta}=0$，就可以非常方便地做到这一点. 这样一来，我们得到

$$\delta_{\alpha\mu}\Phi_\nu(k)-\delta_{\alpha\nu}\Phi_\mu(k)$$

$$=-\sum_{l',k'}\left\{\Phi_{\alpha\mu}\binom{l}{k\,k'}x_\nu\binom{l}{k\,k'}-\Phi_{\alpha\nu}\binom{l}{k\,k'}x_\mu\binom{l}{k\,k'}\right\}.\tag{23.23}$$

显然，我们为势函数 Φ 推导出的所有的恒等关系对任何与晶格相关的标量函数也都有效.

而且，在平移过程中，矢量和张量的分量也完全像标量一样保持不变性. 因此，

从平移考虑，上面对标量推导出的所有恒等式，对矢量和张量的各分量来说，也同样是有效的．于是，将(23.8)，(23.13) 和(23.16)式应用于 $\boldsymbol{M}(X)$的 α 分量和极化率的(α,β)分量 $P_{\alpha\beta}(\omega,X)$，得到关系式

$$\sum_{k} M_{\alpha,\beta}(k) = 0, \tag{23.24}$$

$$\sum_{l,k'} M_{\alpha,\beta\gamma}\begin{pmatrix} l \\ k\,k' \end{pmatrix} = 0, \tag{23.25}$$

$$\sum_{l,k,k'} M_{\alpha,\beta\gamma}\begin{pmatrix} l \\ k\,k' \end{pmatrix} x_{\lambda}\begin{pmatrix} l \\ k\,k' \end{pmatrix} = 0, \tag{23.26}$$

$$\sum_{k} P_{\alpha\beta,\gamma}(k) = 0, \tag{23.27}$$

$$\sum_{l,k'} P_{\alpha\beta,\gamma\lambda}\begin{pmatrix} l \\ k\,k' \end{pmatrix} = 0, \tag{23.28}$$

$$\sum_{l,k,k'} P_{\alpha\beta,\gamma\lambda}\begin{pmatrix} l \\ k\,k' \end{pmatrix} x_{\mu}\begin{pmatrix} l \\ k\,k' \end{pmatrix} = 0. \tag{23.29}$$

通过考虑一个无限小转动引起的导数 $\partial M_{\alpha}(X)/\partial u_{\beta}\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$的变化，我们可以得到类似于(23.23)式的恒等式．此时，唯一的差别是，在转动过程中 $\partial M_{\alpha}(X)/\partial u_{\beta}\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$按笛卡儿张量的$(\alpha,\beta)$分量而变换．因此，与(23.22)式相应，在一级精度下，我们求得

$$\begin{aligned} &\sum_{\gamma}\omega_{\alpha\gamma}M_{\gamma,\beta}(k) + \sum_{\gamma}\omega_{\beta\gamma}M_{\alpha,\gamma}(k) \\ &= -\sum_{l,k',\gamma,\lambda} M_{\alpha,\beta\gamma}\begin{pmatrix} l \\ k\,k' \end{pmatrix}\omega_{\gamma\lambda}x_{\lambda}\begin{pmatrix} l \\ k\,k' \end{pmatrix}, \end{aligned} \tag{23.30}$$

这是一个恒等关系式．将关系式(23.30)对 $\omega_{\mu\nu}=-\omega_{\nu\mu}$ 求微分，并令所有参数 $\omega_{\mu\nu}$ 等于零，可得恒等式

$$\begin{aligned} &\delta_{\alpha\mu}M_{\nu,\beta}(k) - \delta_{\alpha\nu}M_{\mu,\beta}(k) + \delta_{\beta\mu}M_{\alpha,\nu}(k) - \delta_{\beta\nu}M_{\alpha,\mu}(k) \\ &= -\sum_{l,k'}\left\{M_{\alpha,\beta\mu}\begin{pmatrix} l \\ k\,k' \end{pmatrix}x_{\nu}\begin{pmatrix} l \\ k\,k' \end{pmatrix} - M_{\alpha,\beta\nu}\begin{pmatrix} l \\ k\,k' \end{pmatrix}x_{\mu}\begin{pmatrix} l \\ k\,k' \end{pmatrix}\right\}. \end{aligned} \tag{23.31}$$

显然，对 $\boldsymbol{M}(X)$和 $\boldsymbol{P}_{\alpha\beta}(\omega,X)$所得到的恒等式，对与晶格有关的任何矢量和张量也分别是有效的．

24 晶 格 波

对经过任意位移后位置 $\boldsymbol{x}\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}+\boldsymbol{u}\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$上的原子核，我们有方程式

$$m_k \ddot{u}_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = -\frac{\partial \Phi}{\partial u_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}} \tag{24.1}$$

$\left(\text{注意}, \partial\Phi/\partial u_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}\text{对应于在其位移后位置上的原子核位形}\right)$. 我们将在谐波近似下研究核的运动. 如果将 Φ 写成核位移的泰勒级数形式，第三阶和更高阶项将被忽略. 因此，我们求得

$$\frac{\partial \Phi}{\partial u_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}} = \Phi_\alpha(k) + \sum_{l',k',\beta} \Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} u_\beta\begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix}. \tag{24.2}$$

常数项 $\Phi_\alpha(k)$代表在平衡位形下作用在 k 粒子上的力的 α 分量；于是，按照条件(23.1)(i)，

$$\Phi_\alpha(k) = 0. \tag{24.3}$$

这样一来，将(24.2)式代入(24.1)式，我们有

$$m_k \ddot{u}_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = -\sum_{l',k',\beta} \Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} u_\beta\begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix}. \tag{24.4}$$

(24.4)式代表联立线性微分方程组，其中有无限多个方程. 由晶格周期性的基本性质，我们发现利用波动解可以实现直接的简化[①]：

$$u_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{m_k}} w_\alpha(k) \exp\left\{2\pi \mathrm{i} \boldsymbol{y} \cdot \boldsymbol{x}\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} - \mathrm{i}\omega t\right\}, \tag{24.5}$$

这里 $\boldsymbol{y}$ 是倒易空间中的任意矢量，可以解释为波数矢量($|\boldsymbol{y}|$＝波数，平行于波的法线). 将(24.5)式代入(24.4)式，并用

$$\exp\left\{2\pi \mathrm{i} \boldsymbol{y} \cdot \boldsymbol{x}\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} - \mathrm{i}\omega t\right\}$$

除所得方程，我们发现这无限多个方程化为 $3n$ 个线性齐次方程，含有 $3n$ 个未知数 $w_\alpha(k)$($k=0,1,2,\cdots,n-1$；$\alpha=1,2,3$)：

$$\omega^2 w_\alpha(k) = \sum_{k',\beta} C_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ k\,k' \end{pmatrix} w_\beta(k'), \tag{24.6}$$

这里的系数是

① 这里表示幅度的符号 $w_\alpha(k)$并不一定意味着 $w_\alpha(k)$与 y 无关.

$$C_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ kk' \end{pmatrix} = \frac{1}{(m_k m_{k'})^{\frac{1}{2}}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l-l' \\ kk' \end{pmatrix} \exp\left\{-2\pi i\boldsymbol{y} \cdot \left(\boldsymbol{x}\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} - \boldsymbol{x}\begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix}\right)\right\}$$

$$= \frac{\exp\{-2\pi i\boldsymbol{y} \cdot [\boldsymbol{x}(k) - \boldsymbol{x}(k')]\}}{(m_k m_{k'})^{\frac{1}{2}}} \sum_{l} \Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l \\ kk' \end{pmatrix} e^{-2\pi i(\eta l)}, \qquad (24.7)$$

$\eta(\eta_1, \eta_2, \eta_3)$是 $\boldsymbol{y}$ 的分量.

能够选用上述约化程序是晶格周期性的直接结果.因为对于晶格来说，

$$\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix}$$

仅依赖于$(l-l')$.若不是这样，系数(24.7)就不会与晶格元胞指数 l 无关，而(24.6)式也难以成立.

方程(24.6)有熟悉的有解条件

$$\left| \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{kk'} - C_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ kk' \end{pmatrix} \right| = 0, \qquad (24.8)$$

这在第 6 节中曾引用并讨论过.(24.8)式是 ω^2 的 $3n$ 次方程；我们将用 $\omega^2\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix}(j=1,2,\cdots,3n)$表示 $3n$ 个解.对每一个 ω^2 值，(24.6)式产生一组 $w_\alpha(k)$值，我们将以 $w_\alpha\left(k \middle| \begin{matrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{matrix}\right)$来表示它们.对于 $\omega^2\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix}$和 $w_\alpha\left(k \middle| \begin{matrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{matrix}\right)$我们有下列关系式：

$$\left| \omega^2\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix} \delta_{\alpha\beta} \delta_{kk'} - C_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ kk' \end{pmatrix} \right| = 0, \qquad (24.9)$$

$$\omega^2\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix} w_\alpha\left(k \middle| \begin{matrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{matrix}\right) = \sum_{k',\beta} C_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ kk' \end{pmatrix} w_\beta\left(k' \middle| \begin{matrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{matrix}\right). \qquad (24.10)$$

由它们的定义显然可见，

$$\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} = \Phi_{\beta\alpha}\begin{pmatrix} l' & l \\ k' & k \end{pmatrix}. \qquad (24.11)$$

利用另外的表达式(23.4)，可将(24.11)式写为

$$\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l \\ kk' \end{pmatrix} = \Phi_{\beta\alpha}\begin{pmatrix} -l \\ k'k \end{pmatrix}. \qquad (24.12)$$

取(24.7)式的复共轭，我们有

$$C^*_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ kk' \end{pmatrix} = \frac{\exp\{-2\pi i\boldsymbol{y} \cdot [\boldsymbol{x}(k') - \boldsymbol{x}(k)]\}}{(m_k m_{k'})^{1/2}} \sum_{l} \Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l \\ kk' \end{pmatrix} e^{2\pi i(\eta l)}. \qquad (24.13)$$

把(24.12)式代到(24.13)式中，并引入 $l'=-l$ 作为求和指数，我们立刻求得

$$C^*_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ kk' \end{pmatrix} = \frac{\exp\{-2\pi i\boldsymbol{y} \cdot [\boldsymbol{x}(k') - \boldsymbol{x}(k)]\}}{(m_k m_{k'})^{1/2}}$$

$$\times \sum_{l'} \Phi_{\beta\alpha}\begin{pmatrix} l' \\ k'k \end{pmatrix} e^{-2\pi i(\eta l')} = C_{\beta\alpha}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ k'k \end{pmatrix}. \qquad (24.14)$$

$C_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ k\,k' \end{pmatrix}$定义了一个 $3n\times 3n$ 矩阵，其指数为(α,k)，(β,k')；(24.14)式表明这个矩阵是厄米的. 因此，根据代数学中的著名定理，(24.8)式$\left(\text{矩阵 } C_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ k\,k' \end{pmatrix}\right.$的**久期方程**$\Big)$的解 $\omega^2\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix}$都是实数. 这表明振动频率必须是实数，或者必须是纯虚数. 正如我们在第 12 节中曾看见的，为了使 ω^2 是正的，以使得频率是实数，矩阵 $C_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ k\,k' \end{pmatrix}$的主子式应该全部是正的；如果晶格是稳定的，情况就应该如此.

在第 6 节中我们已经在某种程度上讨论过这些解. 可见我们可以利用复数解(24.5)的实部来表示真实的晶格波，而且，如果我们仅考虑正频率 $\omega\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix}$，$\boldsymbol{y}$ 值在倒易空间中一个适当选择的体积为 $1/v_a$ 的区域内，则可以获得全部不同的晶格波. 例如，一个可能的选择是由棱角$(\eta_1,\eta_2,\eta_3)=(\pm 1/2,\pm 1/2,\pm 1/2)$所围成的区域，这里要依次取各种符号组合.

因为

$$C^*_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ k\,k' \end{pmatrix}=C_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} -\boldsymbol{y} \\ k\,k' \end{pmatrix}, \tag{24.15}$$

并且 $\omega^2\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix}$总是实数，对(24.9)和(24.10)式取复共轭，求得

$$\left|\omega^2\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix}\delta_{\alpha\beta}\delta_{kk'}-C_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} -\boldsymbol{y} \\ k\,k' \end{pmatrix}\right|=0 \tag{24.16}$$

和

$$\omega^2\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix}w^*_\alpha\left(k\,\middle|\,\begin{matrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{matrix}\right)=\sum_{k'\beta}C_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} -\boldsymbol{y} \\ k\,k' \end{pmatrix}w^*_\beta\left(k'\,\middle|\,\begin{matrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{matrix}\right). \tag{24.17}$$

这些方程表明，可以选取

$$\left.\begin{aligned} \omega\begin{pmatrix} -\boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix}&=\omega\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix}, \\ w_\alpha\left(k\,\middle|\,\begin{matrix} -\boldsymbol{y} \\ j \end{matrix}\right)&=w^*_\alpha\left(k\,\middle|\,\begin{matrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{matrix}\right). \end{aligned}\right\} \tag{24.18}$$

因此，实际晶格波$\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix}$和$\begin{pmatrix} -\boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix}$是两个分别沿 $\boldsymbol{y}$ 和 $-\boldsymbol{y}$ 方向传播的等同的正弦波.

25 均匀形变法的失效与长波法

在第 11 节中，对于粒子以中心力相互作用的晶格模型，通过考虑均匀形变，我

们获得了弹性常数. 在普遍理论中，再也不能套用相同的步骤，因为在普遍理论中，对均匀形变不可能写出能量密度. 如果我们把 Φ 表示成位移(11.2)式的泰勒级数，我们将发现，没有办法将这个表达式归一化到有限体积. 换句话说，用这个办法我们只得到一个发散的表达式，由这个表达式不可能推导出由形变产生的有限能量密度.

为了更好地了解这项困难，让我们用第 5 节中所讨论的线性链作例子，讨论一下普遍理论的表述问题. 此时由形式求和给出势函数

$$\Phi = \frac{1}{2}\sum_{l}\sum_{l'\neq l}\phi(|x_l - x_{l'}|), \tag{25.1}$$

这里 $x_l, x_{l'}$ 是沿链长度方向测量的粒子 l 和 l' 的坐标. 对于标准位形，粒子间隔均等，间距为 $s/2$，让我们计算 Φ 对粒子坐标的导数. 通过对(25.1)式直接微分，发现 Φ 的一阶导数等于零；这说明了这样一个明显的事实，在这样的均匀位形中，粒子都处于平衡状态. 通过进一步微分，很容易发现，Φ 的二阶导数仅依赖于 $\phi''(s/2)$，三阶导数仅依赖于 $\phi'''(s/2)$，等等. 要注意的一点是，Φ 的所有导数都与 $\phi'(s/2)$ 无关. 因此，量 $\phi'(s/2)$ 完全不进入普遍理论的公式中，而后者仅仅通过 Φ 的导数来描述晶格.

如果链被均匀拉伸，使得 s 变为 $s+\delta s$，那么元胞能量包含有一项

$$\delta s\phi'(s/2). \tag{25.2}$$

因为在普遍理论中根本就不可能表示出这样一个量，所以，在一般情况下，我们不能得到有关能量密度的毫不含糊的表达式；这个结论并不令人惊讶.

而且这个例子表明，在普遍理论中，不能明确地将平衡条件(23.1)(ii)写出来. 因为，正如我们在第 5 节曾看到的，链中的张力等于 $\phi'(s/2)$；因而平衡条件应该是

$$\phi'(s/2) = 0.$$

在后面两节中我们将证明，通过考虑长声学晶格波，可以避免这些困难. 基本思想是简单的：因为在建立运动方程(24.4)时，我们仅仅施加了平衡条件(23.1)(i)，相应的长声学晶格波 $\left(当\ \boldsymbol{y}\to\boldsymbol{0}\ 时,\omega\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}\to 0\right)$ 应该相当于介质中的弹性波，这种介质可能处于某些均匀的应力之下. 我们将证明，通过把晶格波同弹性理论获得的弹性波作一比较，我们不仅能获得弹性常数，还能得到据以定义导数 $\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}l & l'\\ k & k'\end{pmatrix}$ 的位形中各向异性应力的表达式. 因此，在一般情况下，如果这些应力消失，就可以部分地并明确地引进平衡条件(23.1)(ii). 像线性链中的张力那样，在普遍理论中各向同性压力无从表达，在理论结果的任何应用中都必须隐含着这样的理解，即各向同性压力消失.

在第 11 节中曾证明，除了某些具有高对称性的特殊例子以外，对于离子晶格，

由均匀形变法获得的结果是发散的.且不管那些特殊例子,在下面的讨论中我们不准备特别涉及它们,实际上,无论我们选择使用什么方法,都应该看到离子晶格的弹性与其他晶格的弹性大不相同.其原因是,离子晶格一般都是压电性的,不能够抛开电效应去孤立地考虑弹性.换句话说,对于离子晶格,不存在纯弹性理论.

用不同的方式处理这个问题可以更全面地理解这一点.我们注意到,与介质材料相关的所有宏观理论的基础乃是假设介质作出的“响应”具有局域的特性.因此,在流体力学中,我们把比热容看做是由**同一点上**的温度和压力所决定;在弹性理论中,我们把应变看做是由**同一点上**的应力所决定的,等等.原子理论的任务常常是提供这些局域参数(例如,比热容、温度和压力,弹性应变和应力分量,等等)之间的关系.从原子理论的观点来看,上面这个基本假定的正确性在于,原子的影响范围,正像平均自由程、力的作用范围等那样,在尺度上是微观的.因此,作为弹性理论的先决条件,所涉及的原子间作用力的范围必须是微观的.对于离子晶体情况并非如此.正像我们曾看到的那样,第 11 节中的发散结果是与作用于离子上的力依赖于样品形状(不管样品有多大)这一事实相关的;这意味着在表面上的离子对样品内部的离子施加了一定的影响,尤其是意味着作用于离子上的力不能完全由局部应变决定.因此发散结果不会被看成是均匀形变法的必然结果;实际上,从弹性理论的观点来看,发散结果表明了一个真正的**死胡同**.

但是,幸亏有了麦克斯韦理论,不用放弃基本假设,这个困难就得到了解决.除了应变外,还必须引入另外一个局域参数,即宏观电场;它们一起完全决定了作用在晶格粒子上的力.以这种方式恢复了宏观处理的局域性基础.当然,宏观电场本身最终也有一部分由其他地方的状态所决定,不过利用具有局域特性的麦克斯韦方程就克服了这种困难.

以前在第 7 节中讨论长波光学振动时就已经遇到过这类情况.因为在任意小的邻区纵横和横模中的运动都是相同的(即都是正负离子间的相对振荡),所以它们的频率差意味着原子力在性质上不能是完全局域的.在唯象处理中,这种差别由宏观电场产生;纵向振动具有较高的频率被认为是由于恢复力被宏观电场增强,而这种增强在横向振动中不存在.我们可以进一步注意到,宏观电场并不包揽离子间的全部电相互作用.在第 9 节中曾看到,在离子上的电场被分为宏观电场和洛伦兹场 $4\pi\boldsymbol{P}/3$.后者描述了由局部状态单独决定的那部分作用;在性质上,这部分相互作用与非离子晶体中产生弹性的原子力是相同的.从这个观点来看,在描述这个宏观电场的特性时,与其用“它是一个电场”这种说法,还不如用这样一个事实,即它承担了作用于粒子上的部分力,而这部分力不能单独用局部状态来决定.

当我们考虑离子晶格的弹性时,情况完全类似.为了利用麦克斯韦方程,我们必须引进介电极化强度和宏观电场.因此,代替将弹性应变和应力分量联系起来的

胡克定律，为了讨论离子晶格的弹性，我们需要在四种类型参数之间建立起某些关系式，这些参数分别描述弹性应变和应力、宏观电场以及介电极化强度. 这些必要的关系式，正如在宏观理论中常常假设的那样，如下所示：

$$S_\rho = \sum_\sigma c_{\rho\sigma} s_\sigma - \sum_\beta e_{\beta\rho} E_\beta, \tag{25.3}$$

$$P_\alpha = \sum_\rho e_{\alpha\rho} s_\rho + \sum_\beta \alpha_{\alpha\beta} E_\beta, \tag{25.4}$$

这里的符号都沿袭第一篇(S_ρ，s_ρ 分别表示应力和应变分量，使用了沃伊特指数，$\boldsymbol{P}$=介电极化强度，$\boldsymbol{E}$=宏观电场). (25.3)式右边第二项代表由宏观电场 $\boldsymbol{E}$ 产生的压电应力；(25.4)式的右边第一项代表由弹性应变 s_ρ 产生的压电极化强度. 这些方程和第 7 节中的唯象方程之间的类似是很明显的；唯一的不同是，在这里我们关心的是弹性应变和应力，而不是在第 7 节中考虑的内应变和相应的恢复力.

在上面的方程中，压电项将力学参数 s_ρ 和 S_ρ 同电学参数 $\boldsymbol{P}$ 和 $\boldsymbol{E}$ 耦合起来. 因此，离子晶格的弹性不能抛开电效应去孤立地讨论，有关弹性的理论必然要与压电效应理论和介电效应理论联系在一起.

如果我们把均匀形变法应用于离子晶体的有限大样品，所感生的压电极化强度产生了一个与样品形状有关的宏观电场. 由此得出，我们不能将此方法应用于无限晶格模型. 通过将均匀形变法应用于具有一定形状的有限大样品(要对力有某些特别的假定)，原则上可以正确地发展出一种原子理论，并且借助于方程(25.3)和(25.4)对这些结果加以解释. 但是，另一种更能够被接受的方法是发展适合于离子晶格的长波法. 最后，一方面我们必须适当考虑压电耦合，亦即(25.3)和(25.4)式，而不是常用的胡克定律，从宏观理论中获得弹性波. 另一方面，我们必须以某种方法表示格波，以便适合于同宏观理论结果进行比较. 在第 30～32 节中，我们将发展这些思想，并将会看到，利用这种办法可以获得系数 $a_{\alpha\beta}$，$e_{\alpha\rho}$ 以及弹性常数.

26 长波声学振动

对于小的 y 值，根据最初玻恩的工作①，利用微扰法可以解(24.6)式. 相应的解代表长波晶格波，正好提供了普遍理论中为讨论宏观性质所需要的东西(弹性、压电性和介电性质).

在我们发展微扰方法之前，有一点值得注意：如果 y 是连续变化的，将会预料到，(24.6)式的 $3n$ 个解中的每一个也都将连续变化，我们曾把这些解表示为 $w_\alpha\left(k\middle|\begin{matrix}y\\j\end{matrix}\right)$，$j=1,2,\cdots,3n$. 这一般是正确的，这样一来，$3n$ 个解导致 $3n$ 个支，但在

① 请看 M. Born, *Atomtheorie des festen Zustandes*, 2nd ed., pp. 578—587 (1923).

十分接近 $\boldsymbol{y}=\boldsymbol{0}$ 点附近要除外. 在 $\boldsymbol{y}=\boldsymbol{0}$ 这一点，这些解对参数 $\boldsymbol{y}$ 的依赖关系是不规则的，如果我们考查弹性波，这一点立刻变得更明显. 让我们考虑各向同性介质这一特别简单的例子. 由弹性理论我们知道，对某一个波数矢量 $\boldsymbol{y}$，有两个横波和一个纵波. 这意味着当我们沿着一个固定指向取 $\boldsymbol{y}$ 值并接近 $\boldsymbol{y}=\boldsymbol{0}$ 点时，在整个过程中这三个解的极化矢量都分别保持与该给定方向平行和垂直. 如果从不同的方向接近 $\boldsymbol{y}=\boldsymbol{0}$ 这一点，极化矢量的极限也因而不同；换言之，$\boldsymbol{y}=\boldsymbol{0}$ 处的解没有唯一的极限. 因此得出，不能采用以分量 y_1, y_2, y_3 为独立参数的泰勒级数形式来表示解 $w_\alpha\left(k\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right)$.

只要考虑解的一维连续谱，就避免了这个困难，而这些解是属于同一支的（即具有固定的 j）. 并且所具有的波数矢量都在同一方向上. 如果在这样的狭义群中我们用幅度 $|\boldsymbol{y}|$ 作为参数来描述这些解，那么，这些解的确随 $|\boldsymbol{y}|$ 连续地变化，一直到 $\boldsymbol{y}=\boldsymbol{0}$ 点. 因此，我们将这样发展微扰法，即把波数矢量写成

$$\varepsilon \boldsymbol{y}, \tag{26.1}$$

并且，通过把所有依赖波数矢量的量都相对 ε 展开，来解相应的方程(24.6). 很显然，这种形式的展开同固定波数矢量方向而相对波数矢量幅度所作的展开是等价的. ε 是形式上的展开参数，在结果中令其等于 1.

把(24.7)式中的波数写为 $\varepsilon\boldsymbol{y}$，并相对 ε 进行展开，我们有

$$C_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\varepsilon\boldsymbol{y}\\ k\,k'\end{pmatrix}=C^{(0)}_{\alpha\beta}(kk')+\mathrm{i}\varepsilon\sum_{\gamma}C^{(1)}_{\alpha\beta,\gamma}(kk')y_\gamma + \frac{1}{2}\varepsilon^2\sum_{\gamma,\lambda}C^{(2)}_{\alpha\beta,\gamma\lambda}(kk')y_\gamma y_\lambda+\cdots, \tag{26.2}$$

这里

$$C^{(0)}_{\alpha\beta}(kk')=\frac{1}{(m_k m_{k'})^{1/2}}\sum_l \Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}l\\ k\,k'\end{pmatrix}=C^{(0)}_{\beta\alpha}(k'k), \tag{26.3}$$

$$C^{(1)}_{\alpha\beta,\gamma}(kk')=\frac{-2\pi}{(m_k m_{k'})^{1/2}}\sum_l \Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}l\\ k\,k'\end{pmatrix}x_\gamma\begin{pmatrix}l\\ k\,k'\end{pmatrix}=-C^{(1)}_{\beta\alpha,\gamma}(k'k), \tag{26.4}$$

$$C^{(2)}_{\alpha\beta,\lambda\gamma}(kk')=\frac{-4\pi^2}{(m_k m_{k'})^{1/2}}\sum_l \Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}l\\ k\,k'\end{pmatrix}x_\gamma\begin{pmatrix}l\\ k\,k'\end{pmatrix}x_\lambda\begin{pmatrix}l\\ k\,k'\end{pmatrix} = C^{(2)}_{\alpha\beta,\lambda\gamma}(kk') = C^{(2)}_{\beta\alpha,\gamma\lambda}(k'k). \tag{26.5}$$

考虑到平衡条件 $\Phi_\alpha(k)=0$，利用(23.16)，(23.23)和(23.13)式，我们不难求得下列关系式：

$$\sum_k \sqrt{m_{k'}}\,C^{(0)}_{\alpha\beta}(kk')=\sum_k \sqrt{m_{k'}}\,C^{(0)}_{\beta\alpha}(k'k)=0, \tag{26.6}$$

$$\sum_{k} \sqrt{m_{k'}} C^{(1)}_{\alpha\beta,\gamma}(kk') = \sum_{k} \sqrt{m_{k'}} C^{(1)}_{\alpha\gamma,\beta}(kk'), \tag{26.7}$$

$$\sum_{k,k'} (m_k m_{k'})^{\frac{1}{2}} C^{(1)}_{\alpha\beta,\gamma}(kk') = 0. \tag{26.8}$$

类似地，我们可以利用下面的展开式：

$$\omega\binom{\boldsymbol{y}}{j} = \varepsilon\omega^{(1)}\binom{\boldsymbol{y}}{j} + \frac{1}{2}\varepsilon^2\omega^{(2)}\binom{\boldsymbol{y}}{j} + \cdots, \tag{26.9}$$

$$w_\alpha\left(k\left|\begin{matrix}\varepsilon\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right.\right) = w^{(0)}_\alpha\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right.\right) + \mathrm{i}\varepsilon w^{(1)}_\alpha\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right.\right) + \frac{1}{2}\varepsilon^2 w^{(2)}_\alpha\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right.\right) + \cdots \tag{26.10}$$

来描述声学支 j 的解. 对于这些声学波，当 $\boldsymbol{y}$ 接近于零时，其频率也接近于零；所以(26.9)式是以 ε 的线性项开头的.

将级数(26.2)，(26.9)和(26.10)代入(24.10)式，并令 ε 的各次幂系数等于零，我们即得到微扰方程

$$0 = \sum_{k',\beta} C^{(0)}_{\alpha\beta}(kk') w^{(0)}_\beta\left(k'\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right.\right), \tag{26.11}$$

$$0 = \sum_{k',\beta,\gamma} C^{(1)}_{\alpha\beta,\gamma}(kk') y_\gamma w^{(0)}_\beta\left(k'\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right.\right) + \sum_{k',\beta} C^{(0)}_{\alpha\beta}(kk') w^{(1)}_\beta\left(k'\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right.\right), \tag{26.12}$$

$$\begin{aligned}\left[\omega^{(1)}\binom{\boldsymbol{y}}{j}\right]^2 w^{(0)}_\alpha\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right.\right) = {} & \frac{1}{2}\sum_{k',\beta,\gamma,\lambda} C^{(2)}_{\alpha\beta,\gamma\lambda}(kk') y_\gamma y_\lambda w^{(0)}_\beta\left(k'\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right.\right) \\ & - \sum_{k',\beta,\gamma} C^{(1)}_{\alpha\beta,\gamma}(kk') y_\gamma w^{(1)}_\beta\left(k'\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right.\right) \\ & + \frac{1}{2}\sum_{k',\beta} C^{(0)}_{\alpha\beta}(kk') w^{(2)}_\beta\left(k'\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right.\right).\end{aligned} \tag{26.13}$$

在零级和一级方程中左边都等于零，因为 $\omega^2\binom{\varepsilon\boldsymbol{y}}{j}$ 是 ε 的二级项. 我们注意到，上面的方程中系数都是实的，因此我们将只关心实数解.

零级方程(26.11)具有非平庸解，其形式为

$$w^{(0)}_\alpha\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right.\right) = \sqrt{m_k}\, u_\alpha(j), \tag{26.14}$$

这里 $\boldsymbol{u}(j)$ 可以是空间中任意矢量. (26.14)式满足(26.11)式，这个结果可以直接从关系式(26.6)中得到. 很明显，这里有三个类型以上的独立解，相应于任意三个互相垂直的分别被选做 $\boldsymbol{u}(j)$ 的矢量. 于是，我们有三支声学振动，将用 $j=1,2,3$ 来表示. 除了它们必须是独立的，在这种近似下这三支振动的矢量 $\boldsymbol{u}(j)$ 仍然是完全任意的. 当我们考虑二级方程时，它们将首先被确定下来.

为了得到一级方程的解，我们必须使用代数学中的一个著名定理，它可以表述如下：考虑 s 个方程，含有 s 个未知数，$x_1, x_2, x_3, \cdots, x_s$：

$$\sum_{n=1}^{s} A_{mn} x_n = C_m \quad (m = 1, 2, \cdots, s), \tag{26.15}$$

这里，左边和右边分别称为方程的齐次部分和非齐次部分. 可以用通常的方法解这些方程，例如，只要 A_{mn} 是非奇异的. 即如果

$$|A_{mn}| \neq 0.$$

就可以用 A_{mn} 的逆矩阵求解方程. 令(26.15)式的齐次部分等于零，可以获得连带齐次方程

$$\sum_{n=1}^{s} A_{mn} x_n(j) = 0 \tag{26.16}$$

(这里，当有一个以上解时，用 j 来区分不同的解). 如果该连带齐次方程存在一个或多个解 $x_m(j)$，那么矩阵 A_{mn} 是奇异的. 这时，非齐次方程(26.15)一般不可解. 对这些非齐次方程可以解的充要条件是

$$\sum_{m=1}^{s} x_m(j) C_m = 0 \tag{26.17}$$

对所有 j 都成立. 这些条件可被解释为在 C_m 和 $x_m(j)$ 之间的正交关系，它们两者都被看做一般的笛卡儿矢量，具有 s 个分量.

当零级解(26.14)代入(26.12)式时，获得下面形式的一级方程：

$$\sum_{k',\beta} C_{\alpha\beta}^{(0)}(kk') w_\beta^{(1)}\left(k' \middle| \begin{matrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{matrix}\right) = -\sum_{k',\beta,\gamma} \sqrt{m_{k'}} C_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(kk') y_\gamma u_\beta(j), \tag{26.18}$$

其中，$w_\beta^{(1)}\left(k' \middle| \begin{matrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{matrix}\right)$ 是未知数. 左边和右边的各项分别相应于 (26.15)式中的齐次和非齐次部分. 其连带齐次方程与零级方程(26.11)等同. 因为零级方程具有(26.14)式形式的解，其中 $\boldsymbol{u}(j)$ 的全部三个分量都是任意的，所以容易看出，可解条件(26.17)此时化为要求(26.18)的非齐次部分乘以 $\sqrt{m_k}$ 并对 k 求和后必须等于零，即

$$\sum_{\beta,\gamma} \left\{ \sum_{k,k'} (m_k m_{k'})^{1/2} C_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(kk') \right\} y_\gamma u_\beta(j) = 0. \tag{26.19}$$

由于(26.8)式，这个条件也同样满足.

在讨论(26.18)式的解之前，应注意这个方程有一个与晶格均匀形变密切相关的解，这一点是有启发性的. 在比长波波长还要小的区域内，晶格在实质上处于均匀应变状态. 因而，在这样的区域内由于零级波

$$u_\alpha^{(0)}(\boldsymbol{x}) = \frac{1}{\sqrt{m_k}} \omega_\alpha^{(0)}\left(k \middle| \begin{matrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{matrix}\right) e^{2\pi i \epsilon \boldsymbol{y} \cdot \boldsymbol{x}} = u_\alpha(j) e^{2\pi i \epsilon \boldsymbol{y} \cdot \boldsymbol{x}} \tag{26.20}$$

引起的粒子位移，在一级近似下可以用类型(11.1)(即纯外应力)的均匀形变来描述，形变参数是

$$u_{\alpha\beta}=\frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta}=2\pi\mathrm{i}\varepsilon y_\beta u_\alpha(j)\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}\varepsilon\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}},\tag{26.21}$$

这里在所考虑的区域内可以认为指数因子是常数.利用(26.21)式,我们可以把(26.18)式写成

$$\sum_{l,k',\beta}\Phi_{\alpha\beta}\binom{l}{k\,k'}u_\beta^{(1)}(k')=-\sum_l\Phi_{\alpha\beta}\binom{l}{k\,k'}\left\{-\sum_\gamma u_{\beta\gamma}x_\gamma\binom{l}{k\,k'}\right\},\tag{26.22}$$

这里

$$u_\beta^{(1)}(k')=\frac{\mathrm{i}\varepsilon}{\sqrt{m_k}}w_\beta^{(1)}\left(k'\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right)\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}\varepsilon\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}}.\tag{26.23}$$

显然,(26.23)式代表由一级波(同(26.10)中一级项相联系的那部分波动)引起的粒子位移.不难看出,(26.22)式右边的项是由外应变(26.21)式产生的作用于粒子 k 上的力.(26.23)式表示布拉维子格子的某种刚性位移(在所考虑的区域内指数因子被看做是常数),因此描述了内应变状态(见第 11 节).(26.22)式的左边项是由这个应变产生的作用于粒子 k 上的力,并取负号.因而(26.22)式说明,来源于这两种类型应变的力必须处于平衡.

对(26.18)式的解释现在已很清楚:零级波使晶格的每一个局部区域都经受了一个实际上均匀的外应变.由(26.18)式的解 $w_\alpha^{(1)}\left(k\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right)$ 给出的一级波,描述了为保持内部弹性平衡而感生的内应变.因此,(26.18)式是(11.27)式的精确类似,在有心相互作用的特殊情况下,后者决定了在受到某种均匀弹性应变(=外应变)时晶格的内应变.

像非齐次部分那样,(26.18)式的齐次部分乘以 $\sqrt{m_k}$ 并对 k 求和后就等于零.于是得出,如果我们将(26.18)式乘以 $\sqrt{m_k}$ 并对 k 求和,所产生的方程也同样成立.这证明,对某一 α 值,在 n 个方程中($k=0,1,2,\cdots,n-1$),仅有 $n-1$ 个可以是独立的;因此在下面我们可以只考虑 $3(n-1)$ 个方程,其指数为 $\alpha=1,2,3;k=1,2,\cdots,n-1$.这和下列事实密切相关:我们总可以将相应的齐次方程的任何解加到非齐次方程的解上.鉴于后面这个事实,我们可以假定

$$w_\alpha^{(1)}\left(0\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right)=0,\quad \alpha=1,2,3\tag{26.24}$$

而不失其普遍性.因为通过加上或减去一个适当的形如(26.14)式的解,总可以实现这一点.由此引起的任何差别都可以合并到零级波中去.

于是,(26.18)式化为 $3(n-1)$ 个方程,含 $3(n-1)$ 个未知数.一般这些方程是独立的;换句话说,一般说来,这个 $(3n-3)\times(3n-3)$ 矩阵 $C_{\alpha\beta}^{(0)}(kk')$($k,k'=1,\cdots,n-1$ 和 $\alpha=1,2,3$)是非奇异的.让我们用 $\boldsymbol{\Gamma}^{(3n-3)}$ 表示它的逆矩阵,按定义其元素满足下面的关系:

$$\sum_{k',\beta}\Gamma_{\alpha\beta}^{(3n-3)}(kk')C_{\beta\gamma}^{(0)}(k'k'')=\delta_{kk''}\delta_{\alpha\beta}=\sum_{k',\beta}C_{\alpha\beta}^{(0)}(kk')\Gamma_{\beta\gamma}^{(3n-3)}(k'k''). \quad (26.25)$$

用 $\Gamma_{\mu\alpha}^{(3n-3)}(k''k)$乘(26.18)式，并对 $\alpha=1,2,3$ 和 $k=1,2,\cdots,n-1$ 求和，我们得到

$$\omega_{\mu}^{(1)}\left(k''\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right)=-\sum_{k=1}^{n-1}\sum_{\alpha}\Gamma_{\mu\alpha}^{(3n-3)}(k''k)\sum_{k'=0}^{n-1}\sum_{\beta,\gamma}\sqrt{m_{k'}}C_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(kk')y_{\gamma}u_{\beta}(j). \quad (26.26)$$

将 $\boldsymbol{\Gamma}^{(3n-3)}$ 的边上用零填充，形式上引入一个 $3n\times3n$ 矩阵是方便的，如下所示：

$$\Gamma_{\alpha\beta}(kk')=\begin{cases}\Gamma_{\alpha\beta}^{(3n-3)}(kk'), & k,k'\neq0,\\ 0, & k,k'=0.\end{cases} \quad (26.27)$$

利用 $\boldsymbol{\Gamma}$，我们可将(26.24)和(26.26)式写在一起：

$$w_{\alpha}^{(1)}\left(k\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right)=-\sum_{k',\mu}\Gamma_{\alpha\mu}(kk')\sum_{k''}\sum_{\beta,\gamma}\sqrt{m_{k''}}C_{\mu\beta,\gamma}^{(1)}(k'k'')y_{\gamma}u_{\beta}(j), \quad (26.28)$$

这里基指数取所有的 n 值 $0,1,\cdots,n-1$.

因为 $C_{\alpha\beta}^{(0)}(kk')$对$\begin{pmatrix}k\\ \alpha\end{pmatrix}$和$\begin{pmatrix}k'\\ \beta\end{pmatrix}$是对称的，$\Gamma^{(3n-3)}$是对称矩阵，因此 $\boldsymbol{\Gamma}$ 也如此：

$$\Gamma_{\alpha\beta}(kk')=\Gamma_{\beta\alpha}(k'k). \quad (26.29)$$

当把零级解(26.14)和一级解(26.28)代入时，二级方程 (26.13)可以写为

$$\begin{aligned}&\frac{1}{2}\sum_{k',\beta}C_{\alpha\beta}^{(0)}(kk')w_{\beta}^{(2)}\left(k'\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right)\\ &=\left[\omega^{(1)}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}\right]^2\sqrt{m_k}u_{\alpha}(j)-\frac{1}{2}\sum_{k',\beta,\gamma,\lambda}\sqrt{m_{k'}}C_{\alpha\beta,\gamma\lambda}^{(2)}(kk')y_{\gamma}y_{\lambda}u_{\beta}(j)\\ &\quad-\sum_{k'}\sum_{\mu,\gamma}C_{\alpha\mu,\gamma}^{(1)}(kk')y_{\gamma}\sum_{k'',\nu}\Gamma_{\mu\nu}(k'k'')\times\sum_{k'''}\sum_{\beta,\lambda}C_{\nu\beta,\lambda}^{(1)}(k'k''')\sqrt{m_{k'''}}y_{\lambda}u_{\beta}(j),\end{aligned} \quad (26.30)$$

这里 $w_{\beta}^{(2)}\left(k'\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right)$是未知数，右边的项代表非齐次部分. 像以前那样，用$\sqrt{m_k}$乘非齐次部分，对 k 求和，再令所得表达式等于零，由此可得该方程式有解的条件. 这样获得的条件可写为

$$\left(\frac{\sum_{k}m_k}{v_a}\right)\left[\omega^{(1)}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}^2u_{\alpha}(j)\right]$$

$$=4\pi^2\sum_{\beta}\left\{\sum_{\gamma,\lambda}[\alpha\beta,\gamma\lambda]y_{\gamma}y_{\lambda}+\sum_{\gamma,\lambda}(\alpha\gamma,\beta\lambda)y_{\gamma}y_{\lambda}\right\}u_{\beta}(j), \quad (26.31)$$

括号内的系数定义为

$$[\alpha\beta,\gamma\lambda]=\frac{1}{8\pi^2v_a}\sum_{k,k'}(m_km_{k'})^{\frac{1}{2}}C_{\alpha\beta,\gamma\lambda}^{(2)}(kk'), \quad (26.32)$$

$$(\alpha\gamma,\beta\lambda)=\frac{-1}{4\pi^2v_a}\sum_{k,k'}\sum_{\mu,\nu}\Gamma_{\mu\nu}(kk')\left(\sum_{k''}C_{\mu\alpha,\gamma}^{(1)}(kk'')\sqrt{m_{k''}}\right)$$

$$\times \left(\sum_{k''} C^{(1)}_{\nu\beta,\lambda}(k'k''') \sqrt{m_{k''}}\right). \tag{26.33}$$

在将(26.33)式写成这种形式时，利用了对称关系(26.4). 这些括号满足对称关系

$$[\alpha\beta,\gamma\lambda] = [\beta\alpha,\gamma\lambda] = [\alpha\beta,\lambda\gamma], \tag{26.34}$$

$$(\alpha\beta,\gamma\lambda) = (\beta\alpha,\gamma\lambda) = (\gamma\lambda,\alpha\beta). \tag{26.35}$$

(26.34)式可直接从(26.5)式得到. (26.35)式是从(26.7)式和 $\boldsymbol{\Gamma}$ 为对称矩阵而得到的. 我们注意到，圆括号具有方括号所显示的全部对称性，除此之外，对于第一对和第二对指数间的交换，它们也是对称的.

(26.31)式决定了零级波的极化矢量，到此为止，它曾经一直是任意的. 这个方程可直接同描述弹性波的宏观方程相比较，正像我们在下一节将要看到的那样.

27 非离子晶体的弹性常数①

在弹性理论的动力学问题中，尽管当把介质作为一个整体来看时，所涉及的弹性形变不是均匀的，但在任何点附近的一个小范围内它却可以看成是均匀的. 因此，如果 $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{x})$ 是 $\boldsymbol{x}$ 点上的弹性位移，在 $\boldsymbol{x}^0$ 点附近的小范围内我们有

$$u_\alpha(\boldsymbol{x}^0 + \delta\boldsymbol{x}) = u_\alpha(\boldsymbol{x}^0) + \sum_\gamma \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\gamma}\delta x_\gamma. \tag{27.1}$$

右边第一项是这个小区域作为一个整体发生的位移，第二项是弹性形变. 将(27.1)式同(11.1)式相比较表明，在 $\boldsymbol{x}^0$ 点附近介质受到均匀的弹性形变，形变参数为 $u_{\alpha\gamma}$，由下式给出：

$$u_{\alpha\gamma} = \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\gamma}. \tag{27.2}$$

在第 11 节中我们曾经看到，均匀形变样品的弹性应变在一级近似下可用 6 个应变分量 s_ρ 来描述，这些应变分量通过(11.24)式与参数 $u_{\alpha\gamma}$ 联系起来. 在动力学问题中，通过将(27.2)式代入(11.24)式，在该点定义了应变分量，亦即：

$$s_\rho = \begin{cases} \dfrac{\partial u_\alpha}{\partial x_\gamma} + \dfrac{\partial u_\gamma}{\partial x_\alpha} & (\alpha \neq \gamma), \\[2ex] \dfrac{\partial u_\alpha}{\partial x_\gamma} & (\alpha = \gamma). \end{cases} \tag{27.3}$$

类似地，应力分量 S_ρ 是位置的函数，由胡克定律(11.29)将其与该处的应变分量联系起来.

利用以张量形式表示的应力和应变分量，很容易得到运动方程；这些分量定义为(请见(11.25)式)

① K. Huang, *Proc. Roy. Soc.* A, **203**, 178 (1950).

$$\left.\begin{aligned} S_{\alpha\gamma} &= S_{\gamma\alpha} = S_\rho, \\ s_{\alpha\gamma} &= s_{\gamma\alpha} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\gamma} + \frac{\partial u_\gamma}{\partial x_\alpha}\right) \\ &= \begin{cases} \frac{1}{2}s_\rho & (\alpha \neq \gamma), \\ s_\rho & (\alpha = \gamma). \end{cases} \end{aligned}\right\} \tag{27.4}$$

由此定义的 $S_{\alpha\gamma}$ 代表施于单位表面上的力的 α 分量，该表面垂直于 γ 方向，该力是处于表面正的一侧的介质加在负的一侧的介质上. $s_{\alpha\gamma}$ 也按上面的方法定义，使得胡克定律(11.29)可以简单地用张量形式表示出来，如下式：

$$S_{\alpha\gamma} = \sum_{\beta,\lambda} c_{\alpha\gamma,\beta\lambda} s_{\beta\lambda}, \tag{27.5}$$

张量表示中的弹性常数可由沃伊特表示中的弹性常数获得，只要依照(11.25)式，把指数进行简单的改写即可. 按照定义，$c_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ 对 α,γ 和 β,λ 都是对称的；考虑到 $c_{\rho\sigma} = c_{\sigma\rho}$，我们有对称关系

$$c_{\alpha\gamma,\beta\lambda} = c_{\gamma\alpha,\beta\lambda} = c_{\beta\lambda,\alpha\gamma}. \tag{27.6}$$

因为应力张量 $S_{\alpha\beta}$ 的散度等于单位体积的力，所以运动方程可写成

$$\rho\ddot{u}_\alpha = \sum_\gamma \frac{\partial S_{\alpha\gamma}}{\partial x_\gamma}, \tag{27.7}$$

这里 ρ 是质量密度. 利用胡克定律(27.5)，并借助(27.4)式，把 $s_{\alpha\beta}$ 用位移矢量 $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{x})$ 表示出来之后，我们有

$$\rho\ddot{u}_\alpha = \sum_{\beta,\gamma,\lambda} c_{\alpha\gamma,\beta\lambda} \frac{\partial^2 u_\beta}{\partial x_\gamma \partial x_\lambda}. \tag{27.8}$$

现在考虑弹性波

$$\boldsymbol{u}(\boldsymbol{x}) = \bar{\boldsymbol{u}}\exp\{2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x} - i\omega t\}. \tag{27.9}$$

把(27.9)式代入(27.8)式，我们得到

$$\rho\omega^2\bar{u}_\alpha = 4\pi^2\sum_\beta\left\{\sum_{\gamma,\lambda} c_{\alpha\gamma,\beta\lambda} y_\gamma y_\lambda\right\}\bar{u}_\beta. \tag{27.10}$$

可以看到，这个方程在形式上同长声学晶格波方程(26.31)相同. 但是，(27.10)式专门用于本来无应力的介质中的弹性波，注意到这点是重要的；一种介质，即使仅仅受到均匀应力，都不能像上面那样用 21 个弹性常数来描述(见下一节). 因此，仅当(26.31)式描述本来无应力的晶格中的晶格波时，换句话说，只有作为(26.31)式括号部分之基础的系数 $\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l \\ k\,k' \end{pmatrix}$ 实际上是基于满足平衡条件 (23.1) (ii)的参考位形而被定义的时候，(27.10)式才可以同(26.31)式相比较. 现在我们将会发现，为了使(27.10)和(26.31)式相容，方括号$[\alpha\beta,\gamma\lambda]$必须满足某种关系；由此我们可以推论出，这些关系式表达了对一些导数的限制，而这些导数以某种方式同平衡条

件(23.1)(ii)联系起来.这些关系式的确切意义将在下一节中讨论.

为使(27.10)和(26.31)式相等,对任何 y 值我们必须有

$$\sum_{\gamma,\lambda} c_{\alpha\gamma,\beta\lambda} y_\gamma y_\lambda = \sum_{\gamma,\lambda} \{[\alpha\beta,\gamma\lambda] + (\alpha\gamma,\beta\lambda)\} y_\gamma y_\lambda. \tag{27.11}$$

随之可得

$$c_{\alpha\gamma,\beta\lambda} + c_{\alpha\lambda,\beta\gamma} = 2[\alpha\beta,\gamma\lambda] + (\alpha\gamma,\beta\lambda) + (\alpha\lambda,\beta\gamma). \tag{27.12}$$

这些关系式必须满足关于括号和弹性常数的对称关系(26.34),(26.35)和(27.6).

让我们把括号看成是已知的,并把(27.12)式看做用来决定弹性常数 $c_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ 的方程.我们注意到,圆括号正好满足和弹性常数相同的指数交换对称关系.因而,可以从我们的讨论中取消圆括号,为此需引入量 $d_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ 来代替 $c_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$,其定义为

$$c_{\alpha\gamma,\beta\lambda} = d_{\alpha\gamma,\beta\lambda} + (\alpha\gamma,\beta\lambda), \tag{27.13}$$

这样一来,(27.12)式变为

$$d_{\alpha\gamma,\beta\lambda} + d_{\alpha\lambda,\beta\gamma} = 2[\alpha\beta,\gamma\lambda]. \tag{27.14}$$

显然,量 $d_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ 必须满足和 $c_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ 及 $(\alpha\gamma,\beta\lambda)$ 相同的对称关系.我们用以下双重形式表示这些对称关系:

$$\left.\begin{array}{ll}(\mathrm{a}) & d_{\alpha\gamma,\beta\lambda} = d_{\gamma\alpha,\beta\lambda}, \\ (\mathrm{b}) & d_{\alpha\gamma,\beta\lambda} = d_{\beta\lambda,\alpha\gamma}.\end{array}\right\} \tag{27.15}$$

现在我们可以把 $d_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ 看做是未知数,并寻找与对称关系 (27.15) 相符合的(27.14)式的解.

我们将证明,实际上(27.14)式只有一个解与(27.15)(a)式相容.让我们假定,(27.14)式有两个不同的解 $d'_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ 和 $d''_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ 同时与 (27.15)(a)式相容.它们的差 $\Delta d_{\alpha\gamma,\beta\lambda} = d'_{\alpha\gamma,\beta\lambda} - d''_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ 对第一对指数必须是对称的:

$$\Delta d_{\alpha\gamma,\beta\lambda} = \Delta d_{\gamma\alpha,\beta\lambda}, \tag{27.16}$$

并满足方程

$$\Delta d_{\alpha\gamma,\beta\lambda} + \Delta d_{\alpha\lambda,\beta\gamma} = 0, \tag{27.17}$$

把 $d'_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ 和 $d''_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ 分别代入(27.14)式,并求其差,即可得到这个方程.将 α 和 γ 分别重新标为 γ,α,我们可把(27.17)式写成

$$\Delta d_{\gamma\alpha,\beta\lambda} + \Delta d_{\gamma\lambda,\beta\alpha} = 0. \tag{27.18}$$

从(27.16)式得到,(27.17)式中的第一项等于(27.18)式中的第一项.因此,从(27.17)式中减掉(27.18)式,我们求得

$$\Delta d_{\alpha\lambda,\beta\gamma} - \Delta d_{\gamma\lambda,\beta\alpha} = 0. \tag{27.19}$$

鉴于(27.16)式,我们可以将两项中第一对指数交换;然后把 λ,α,ν 分别重标为 α,γ,λ,可得到

$$\Delta d_{\alpha\gamma,\beta\lambda} - \Delta d_{\alpha\lambda,\beta\gamma} = 0. \tag{27.20}$$

把(27.20)式加到(27.17)式上,求得

$$\Delta d_{\alpha\gamma,\beta\lambda}=0. \tag{27.21}$$

因此$d'_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$和$d''_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$必然相等.换句话说,单用(27.15)(a)式作为辅助条件,(27.14)式的解就已经是唯一的了.

借助方括号的对称关系(26.34),容易证明,

$$d_{\alpha\gamma,\beta\lambda}=[\alpha\beta,\gamma\lambda]+[\beta\gamma,\alpha\lambda]-[\beta\lambda,\alpha\gamma] \tag{27.22}$$

满足(27.14)式,并对第一对指数是对称的.因此,(27.22)式代表了(27.14)式的唯一解,此解与对称要求(27.15)(a)也是相容的.

这个解与另一个对称要求(27.15)(b)一般不相容.实际上,把(27.22)式代入(27.15)(b)式,可得条件

$$[\beta\gamma,\alpha\lambda]-[\beta\lambda,\alpha\gamma]=[\alpha\lambda,\beta\gamma]-[\alpha\gamma,\beta\lambda]. \tag{27.23}$$

分别把$\beta,\gamma,\alpha,\lambda$重标为$\gamma,\beta,\lambda,\alpha$,则可把(27.23)式写成

$$[\gamma\beta,\lambda\alpha]-[\gamma\alpha,\lambda\beta]=[\lambda\alpha,\gamma\beta]-[\lambda\beta,\gamma\alpha]. \tag{27.24}$$

把(27.24)式加到(27.23)式上,并考虑到方括号的对称性质(26.34),我们求得

$$[\beta\gamma,\alpha\lambda]=[\alpha\lambda,\beta\gamma]. \tag{27.25}$$

正如我们早就提到过的,这些相容条件必须以某种方式与晶格的平衡条件(23.1)(ii)联系起来.例如,我们知道,如果系数$\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix}$实际上相应于满足(23.1)(ii)的晶格位形,那么,(27.10)和(26.31)式在物理基础上应该是等同的,那时,(27.25)式应该自动被满足.

假定实际上晶格不受应力,于是(27.25)式被满足,通过把(27.22)式代入(27.13)式,可以得到弹性常数的表达式

$$c_{\alpha\gamma,\beta\lambda}=[\alpha\beta,\gamma\lambda]+[\beta\gamma,\alpha\lambda]-[\beta\lambda,\alpha\gamma]+(\alpha\gamma,\beta\lambda). \tag{27.26}$$

借助对称性质(27.25),容易证明,$c_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$的这个表达式满足必要的对称要求(27.6)和方程(27.12).

容易看到,上面的处理不能应用于离子晶体.这里令e_k是离子k的离子电荷;离子之间的库仑相互作用对Φ的贡献为

$$\frac{1}{2}\sum_{\binom{l}{k}}\sum_{\binom{l'}{k'}\neq\binom{l}{k}}\frac{e_k e_{k'}}{\left|\boldsymbol{x}\binom{l}{k}+\boldsymbol{u}\binom{l}{k}-\boldsymbol{x}\binom{l'}{k'}-\boldsymbol{u}\binom{l'}{k'}\right|}. \tag{27.27}$$

如果我们用$\Phi^{\mathrm{C}}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix}$表示对$\Phi$的二阶导数的相应贡献,通过对(27.27)式直接微分,我们求得,除了$l=0,k'=k$以外,应有

$$\Phi^{\mathrm{C}}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l \\ k\,k' \end{pmatrix}=\Phi^{\mathrm{C}}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l & 0 \\ k & k' \end{pmatrix}=-e_k e_{k'}\left\{\frac{\partial^2}{\partial x_\alpha\partial x_\beta}\frac{1}{|\boldsymbol{x}|}\right\}_{\boldsymbol{x}=\boldsymbol{x}\binom{l}{kk'}}, \tag{27.28}$$

而对 $l=0,k=k'$，

$$\Phi^{C}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}0\\kk\end{pmatrix}=\Phi^{C}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}l & l\\k & k\end{pmatrix}=e_k\sum_{l,k'}{}' e_{k'}\left\{\frac{\partial^2}{\partial x_\alpha\partial x_\beta}\frac{1}{|\boldsymbol{x}|}\right\}_{\boldsymbol{x}=\boldsymbol{x}\left(\substack{l\\kk'}\right)},\tag{27.29}$$

这里求和号上的一撇排除了项 $\begin{pmatrix}l\\k'\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0\\k\end{pmatrix}$. 我们特别注意到，由(27.28)式给出的 $\Phi^{C}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}l\\kk'\end{pmatrix}$ 与距离 $\left|\boldsymbol{x}\begin{pmatrix}k\\kk'\end{pmatrix}\right|$ 的三次方成反比地降低；于是，我们立刻看到，例如，$C^{(0)}_{\alpha\beta}(kk')$ 包含了一个发散的求和.

由于第 25 节中给出的原因，对于离子晶体上述方法的失败的确在意料之中，也就是说，长晶格波不再是像(27.7)～(27.10)式所描述的那样的纯弹性波.

28　平衡条件(零应力)和其他不变式①

在上面的讨论中，仍然有几点有待澄清. 特别是，考虑到方括号所满足的对称关系(26.34)，我们发现，(27.25)式给这些括号施加了 15 项独立的条件；而零应力的要求则不会产生 6 个以上的条件.

因为在第 24 节中列出方程的过程中，不曾引入平衡条件(23.1)(ii)，所以方程(26.31)实际上可以描述应力作用下的晶格中的晶格波(均匀应力，否则不能满足(24.3)式). 因此，在下面我们将把(26.31)式直接同经受任意均匀应力体系的介质中的弹性波方程相比较.

这里考虑起初就在应力作用下的弹性介质，用 $\boldsymbol{x}$ 表示介质中点的位置. 令介质从这个初始位形就经受了以下均匀应变：

$$u_\alpha(\boldsymbol{x})=\sum_\beta u_{\alpha\beta}x_\beta.\tag{28.1}$$

由形变引起的能量密度可以表示为泰勒级数. 这里

$$u=\sum_{\alpha,\beta}S_{\alpha\beta}u_{\alpha\beta}+\frac{1}{2}\sum_{\alpha,\gamma}\sum_{\beta,\lambda}S_{\alpha\gamma,\beta\lambda}u_{\alpha\gamma}u_{\beta\lambda}+\cdots,\tag{28.2}$$

$$S_{\alpha\gamma,\beta\lambda}=S_{\beta\lambda,\alpha\gamma}.\tag{28.3}$$

很明显，刚性转动时该形变介质的能量密度必须保持不变. 可以证明②，由这种不变性要求可以得到

$$S_{\alpha\beta}=S_{\beta\alpha},\tag{28.4}$$

$$S_{\alpha\lambda}\delta_{\beta\gamma}-S_{\gamma\lambda}\delta_{\beta\alpha}+S_{\alpha\gamma,\beta\lambda}-S_{\gamma\alpha,\beta\lambda}=0.\tag{28.5}$$

我们注意到，$S_{\alpha\beta}=(\partial u/\partial u_{\alpha\beta})$ 不过是介质中的初始应力分量(参看(11.29)式，

① K. Huang, *Proc. Roy. Soc.* A, **203**, 178 (1950).

② 请看 K. Huang, *Proc. Roy. Soc.* A, **203**, 178 (1950).

那里以沃伊特符号由能量密度导出了应力分量). 对于无应力介质,我们必须令 $S_{\alpha\beta}=0$. 此时,能量密度变成应变分量的二次式,而 $S_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ 变成与弹性常数 $c_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ 恒等. 可以看出,在这种情况下(28.3)和(28.5)式化为弹性常数的对称关系(27.6).

借助由能量密度(28.2)式构成的拉格朗日(Lagrange)函数,可以推导出运动方程. 可以证明,如果仅考虑高至波数的二次方项,波动方程与(27.10)式相同,其弹性常数 $c_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ 被 $S_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ 代替,即

$$\rho\omega^2\bar{u}_\alpha = 4\pi^2\sum_\beta\Big\{\sum_{\gamma,\lambda}S_{\alpha\gamma,\beta\lambda}y_\gamma y_\lambda\Big\}\bar{u}_\beta. \tag{28.6}$$

对于波动方程,现在的情形与无应力情形的差别并不大,与之相比,对于 $S_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ 所必须满足的不同对称关系,这两种情形的差别就很大了.

把(28.6)式同晶格波方程(26.31)相比较,给出

$$S_{\alpha\gamma,\beta\lambda}+S_{\alpha\lambda,\beta\gamma}=2[\alpha\beta,\gamma\lambda]+(\alpha\gamma,\beta\lambda)+(\alpha\lambda,\beta\gamma). \tag{28.7}$$

(28.7)式连同对称要求(28.3),(28.4)和(28.5)一起,可以认为是确定 $S_{\alpha\beta}$ 和 $S_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ 的方程组.

代替 $S_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$,引入新的未知数 $x_{\alpha\beta,\gamma\lambda}$ 是方便的,后者定义如下:

$$\begin{aligned}S_{\alpha\gamma,\beta\lambda}=&\{[\alpha\beta,\gamma\lambda]+[\beta\gamma,\alpha\lambda]\\&-[\beta\lambda,\alpha\gamma]+(\alpha\gamma,\beta\lambda)\}+x_{\alpha\beta,\gamma\lambda}.\end{aligned} \tag{28.8}$$

在上一节我们曾看到,花括号中的表达式满足(28.7)式形式的方程,而且对指数 α 和 γ 是对称的. 因此,把(28.8)式代入(28.7)式,我们求得

$$x_{\alpha\beta,\gamma\lambda}=-x_{\alpha\beta,\lambda\gamma}. \tag{28.9}$$

这里 $x_{\alpha\beta,\gamma\lambda}$ 对后一对指数应该是反对称的. 对称关系(28.5)要求

$$S_{\alpha\lambda}\delta_{\beta\gamma}-S_{\gamma\lambda}\delta_{\beta\alpha}+x_{\alpha\beta,\gamma\lambda}-x_{\gamma\beta,\alpha\lambda}=0, \tag{28.10}$$

关系式(28.3)变成

$$\begin{aligned}x_{\alpha\beta,\gamma\lambda}&+[\beta\gamma,\alpha\lambda]-[\beta\lambda,\alpha\gamma]\\&=x_{\beta\alpha,\lambda\gamma}+[\alpha\lambda,\beta\gamma]-[\alpha\gamma,\beta\lambda].\end{aligned} \tag{28.11}$$

对于 $\beta=\gamma\neq\alpha$,(28.10)式化为

$$S_{\alpha\lambda}=x_{\beta\beta,\alpha\lambda}-x_{\alpha\beta,\beta\lambda}\quad(\beta\neq\alpha). \tag{28.12}$$

因此,只要 $\beta\neq\alpha$,在右边的表达式就应该与 β 无关. 对于 $\alpha\neq\lambda$,在上面的公式中我们可令 $\beta=\lambda$,并得到

$$S_{\alpha\lambda}=x_{\lambda\lambda,\alpha\lambda}-x_{\alpha\lambda,\lambda\lambda}=x_{\lambda\lambda,\alpha\lambda}\quad(\alpha\neq\lambda), \tag{28.13}$$

这里,由于反对称要求(28.9),$x_{\alpha\lambda,\lambda\lambda}$ 等于零. 对于 $\alpha=\lambda$,由于相同的原因,(28.12)式中的第一项等于零,于是留下

$$S_{\alpha\alpha}=-x_{\alpha\beta,\beta\alpha}\quad(\beta\neq\alpha). \tag{28.14}$$

如果 $\beta\neq\alpha$,这当然意味着 $x_{\alpha\beta,\beta\alpha}$ 与 β 无关.

既然所有的应力分量 $S_{\alpha\beta}$ 都用量 $x_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ 表示出来,让我们来确定后者. 很清楚,

$x_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$的四个指数中至少有两个必须相等；按照一对相等指数所在的位置，我们来讨论 $x_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ 的解：

(a) $x_{\alpha\beta,\gamma\gamma}$：由最后一对指数的反对称关系(28.9)直接得到

$$x_{\alpha\beta,\gamma\gamma}=0. \tag{28.15}$$

(b) $x_{\alpha\alpha,\gamma\lambda}$：在(28.11)式中令 $\beta=\alpha$，借助(28.9)式，我们求得

$$x_{\alpha\alpha,\gamma\lambda}=[\alpha\lambda,\alpha\gamma]-[\alpha\gamma,\alpha\lambda]. \tag{28.16}$$

(c) $x_{\alpha\beta,\beta\lambda}$：利用限制条件 $\alpha\neq\lambda,\alpha\neq\beta$，我们可以将(28.12)与(28.13)合并起来，并得到

$$x_{\alpha\beta,\beta\lambda}=x_{\beta\beta,\alpha\lambda}-S_{\alpha\lambda}=x_{\beta\beta,\alpha\lambda}-x_{\lambda\lambda,\alpha\lambda}\quad(\alpha\neq\lambda,\alpha\neq\beta).$$

右边的两项都具有(b)中给出的描述形式；因此，把(28.16)式中的指数适当地重新标记，我们可以利用方括号把公式右边的项表示出来：

$$x_{\alpha\beta,\beta\lambda}=[\beta\lambda,\beta\alpha]-[\beta\alpha,\beta\lambda]-[\lambda\lambda,\lambda\alpha]+[\lambda\alpha,\lambda\lambda]$$
$$(\alpha\neq\lambda,\alpha\neq\beta). \tag{28.17}$$

(d) $x_{\alpha\beta,\gamma\beta}$：鉴于最后一对指数的反对称性，我们可把这种情况化为上一种情况. 于是，把(28.17)式中的 λ 重标为 γ，对于 $\alpha\neq\gamma$，$\alpha\neq\beta$，我们求得

$$x_{\alpha\beta,\gamma\beta}=-x_{\alpha\beta,\beta\gamma}=-[\beta\gamma,\beta\alpha]+[\beta\alpha,\beta\gamma]+[\gamma\gamma,\gamma\alpha]-[\gamma\alpha,\gamma\gamma]$$
$$(\alpha\neq\lambda,\alpha\neq\beta). \tag{28.18}$$

(e) $x_{\alpha\beta,\gamma\alpha}$：在(28.11)式中令 $\lambda=\alpha$，我们有

$$x_{\alpha\beta,\gamma\alpha}+[\beta\gamma,\alpha\alpha]-[\beta\alpha,\alpha\gamma]=x_{\beta\alpha,\alpha\gamma}+[\alpha\alpha,\beta\gamma]-[\alpha\gamma,\beta\alpha]. \tag{28.19}$$

对于 $\beta\neq\alpha,\beta\neq\gamma$，右边的 $x_{\beta\alpha,\alpha\gamma}$ 属于(c)中描述的类型，因此利用(28.17)式可以将其消掉(把 α,β,λ 重标为 β,α,γ). 这样一来，我们得到

$$x_{\alpha\beta,\gamma\alpha}=[\alpha\alpha,\beta\gamma]-[\beta\gamma,\alpha\alpha]-[\gamma\gamma,\gamma\beta]+[\gamma\beta,\gamma\gamma]$$
$$(\beta\neq\alpha,\beta\neq\gamma). \tag{28.20}$$

(f) $x_{\alpha\beta,\alpha\lambda}$：对于 $\beta\neq\alpha,\beta\neq\lambda$，利用反对称关系(28.9)，我们可以把这种情况化为上面的情况：

$$x_{\alpha\beta,\alpha\lambda}=-x_{\alpha\beta,\lambda\alpha}=-[\alpha\alpha,\beta\lambda]+[\beta\lambda,\alpha\alpha]+[\lambda\lambda,\lambda\beta]-[\lambda\beta,\lambda\lambda]$$
$$(\beta\neq\alpha,\beta\neq\lambda), \tag{28.21}$$

这里曾利用了(28.20)式，并把 γ 重标为 λ.

考虑了上面公式后面的括号中提出的限制条件，我们发现，上面的清单包括了 $x_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ 的所有可能的形式，但下式除外：

$$x_{\alpha\beta,\beta\alpha}=-x_{\alpha\beta,\alpha\beta}.$$

这些除外的情况与应力分量的关系如下(请看(28.14)式)：

$$\left.\begin{aligned}S_{11}&=-x_{12,21}=-x_{13,31}=x_{12,12}=x_{13,13},\\S_{22}&=-x_{23,32}=-x_{21,12}=x_{23,23}=x_{21,21},\\S_{33}&=-x_{31,13}=-x_{32,23}=x_{31,31}=x_{32,32}.\end{aligned}\right\} \tag{28.22}$$

这些应力分量之间的差由(28.11)式决定,因为我们可以把它们写成

$$S_{11}-S_{22}=x_{21,12}-x_{12,21}, \tag{28.23}$$

$$S_{22}-S_{33}=x_{32,23}-x_{23,32}, \tag{28.24}$$

$$S_{33}-S_{11}=x_{13,31}-x_{31,13}. \tag{28.25}$$

然后在(28.11)式中分别令 $\alpha=\lambda=2,\beta=\gamma=1$;$\alpha=\lambda=3,\beta=\gamma=2$;以及 $\alpha=\lambda=1,\beta=\lambda=3$,可以把上面方程的右边诸项用方括号表示出来:

$$S_{11}-S_{22}=[22,11]-[11,22], \tag{28.26}$$

$$S_{22}-S_{33}=[33,22]-[22,33], \tag{28.27}$$

$$S_{33}-S_{11}=[11,33]-[33,11]. \tag{28.28}$$

引入平均压力

$$p=-\frac{1}{3}(S_{11}+S_{22}+S_{33}), \tag{28.29}$$

把(28.29)式同(28.26)和(28.27)式结合起来,我们得到

$$S_{11}=-p+\frac{1}{3}\{[22,11]+[33,11]-[11,22]-[11,33]\}. \tag{28.30}$$

很容易看到,对(28.30)中的指数循环置换,可以将 S_{22} 和 S_{33} 的表达式写出来. 从(28.22)得出,利用方括号和平均压力 p 可以类似地把所有的量 $x_{\alpha\beta,\beta\alpha}=-x_{\alpha\beta,\alpha\beta}$ 都表示出来.

借助方括号,给出应力分量 $S_{\alpha\lambda}(\alpha\neq\lambda)$,我们就完成了对解的说明. 在(28.16)中令 $\alpha=\lambda$,并将 γ 重标为 α. 按照(28.13),其结果等于 $S_{\alpha\lambda}$,因此,

$$S_{\alpha\lambda}=[\lambda\lambda,\lambda\alpha]-[\alpha\lambda,\lambda\lambda]\quad(\alpha\neq\lambda). \tag{28.31}$$

因为借助(28.8)式就可以用量 $x_{\alpha\beta,\gamma\lambda}$ 来表示 $S_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$,所以我们利用方括号和平均压力确定了 $S_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ 和 $S_{\alpha\beta}$. 只有在确实存在一个解的假定下,这些表达式才会是方程(28.3),(28.4),(28.5)和(28.7)的一个解. 要证明这一点,必须把上面获得的 $S_{\alpha\beta}$ 和 $S_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ 的表达式代入这些方程. 实际上发现,这些方程式并不全都满足;相反,通过这种替代可以获得 10 个独立的关系式. 这些关系式就是有解的条件. 因为基于物理上的考虑,必须存在解(即在长波极限下晶格理论和弹性理论结果应该一致),所以这 10 个关系式应该是方括号必定满足的恒等式. 这些恒等式是

$$[21,13]=[31,12]\ \text{及其循环置换}, \tag{28.32}$$

$$[22,23]-[23,22]=[33,32]-[32,33]\ \text{及其循环置换}, \tag{28.33}$$

$$[33,23]-[23,33]=[11,23]-[23,11]\ \text{及其循环置换}, \tag{28.34}$$

$$[22,11]+[33,22]+[11,33]=[11,22]+[22,33]+[33,11]. \tag{28.35}$$

因为在得到这些恒等式时,除了由(28.4)和(28.5)式表示的弹性能密度的转动不变性以外,没有作任何特别的假设,所以很明显它们应该表达了晶格理论中相应的不变性条件. 因此,在任何具体的例子中,这些关系式都将自动地得到满足.

除了这 10 个不变性关系式之外，利用方括号((28. 26)，(28. 27)，和(28. 31)式)，这个解还给出 5 个各向异性应力分量的显表达式，这五个分量是 $S_{11}-S_{22}$，$S_{22}-S_{33}$，S_{12}，S_{23}，S_{31}.

现在很容易理解(27. 25)式中 15 个条件的重要性. 如果满足了这些条件，利用(28. 26)，(28. 27)和(28. 31)式，我们立刻发现，5 个各向异性应力分量全部为零；而且，上面 10 个不变关系也得到满足. 相反地，如果我们令这 5 个各向异性应力分量表达式等于零，利用 10 个不变性关系，我们可以很容易地证明，(27. 25)式的所有条件都被满足. 因此，在(27. 25)式中所含有的条件与使各向异性应力分量等于零的 5 个条件和 10 个不变性关系式是等价的.

上面的处理没有给出压力表达式. 鉴于第 25 节中讨论的线性链例子，这个结果和我们预料的十分一致；显然，像线性链例子中的张力那样，压力不是由总势能函数 Φ 的导数所决定的.

29 中 心 力

把上两节获得的结果应用于以中心力相互作用的晶格模型是很有意义的. 正像第 11 节中那样，我们把 k 和 k'类型的两个粒子之间的势能看做它们之间相隔距离的平方函数，并用 $\psi_{kk'}$ 表示它. 该晶格的形式上的总势能函数由下式给出：

$$\Phi=\frac{1}{2}\sum_{l,k}\sum_{l',k'}\psi_{kk'}\left(\left|\boldsymbol{x}\binom{l-l'}{k\,k'}+\boldsymbol{u}\binom{l}{k}-\boldsymbol{u}\binom{l'}{k'}\right|^2\right), \tag{29.1}$$

这里，正像在第 11 节中那样，我们不是排除 $\binom{l'}{k'}=\binom{l}{k}$，而是对自变量取零值时，形式上规定 ψ_{kk} 和它的所有导数都等于零.

直接对上面的表达式微分，可得 Φ 的导数. 在进行微分时，我们仅需注意，相对 $u_\alpha\binom{l''}{k''}$对 Φ 微分时，从(29. 1)式的双重求和中仅选出$\binom{l}{k}$或$\binom{l'}{k'}=\binom{l''}{k''}$的那些项. 相对同一个粒子的位移求二阶导数时，情况也是这样；但是，对两个不同粒子$\binom{l''}{k''}$和$\binom{l'''}{k'''}$的位移 $u_\alpha\binom{l''}{k''}$和 $u_\beta\binom{l'''}{k'''}$求二阶导数时，在上述求和中，只有两个恒等项

$$\binom{l}{k}=\binom{l''}{k''},\quad \binom{l'}{k'}=\binom{l'''}{k'''}\quad 和\quad \binom{l}{k}=\binom{l'''}{k'''},\quad \binom{l'}{k'}=\binom{l''}{k''}$$

才有贡献. 一阶和二阶导数的显表达式可写成

$$\Phi_\alpha(k)=2\sum_{l',k'}[x_\alpha\psi']_{x\left(\begin{smallmatrix}l'\\kk'\end{smallmatrix}\right)}, \tag{29.2}$$

$$\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l \\ k\,k' \end{pmatrix} = \{-2\delta_{\alpha\beta}\psi' - 4x_\alpha x_\beta \psi''\}_{x\binom{l}{kk'}}$$

$$(\text{排除 } l=0, k'=k \text{ 的情形}), \tag{29.3}$$

$$\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} 0 \\ k \quad k \end{pmatrix} = \sum_{l',k'}\{2\delta_{\alpha\beta}\psi' + 4x_\alpha x_\beta \psi''\}_{x\binom{l'}{kk'}}, \tag{29.4}$$

这里像在第 11 节中那样，在右下角注明了自变量，如果注明的自变量分别涉及 k 和 k' 类型的两个粒子，ψ 指的就是 $\psi_{kk'}$. 很明显，形式上约定 $\psi_{kk}(0)$，$\psi'_{kk}(0)$，等等，都等于零，与在(29.2)和(29.4)式中排除 $\binom{l'}{k'}=\binom{0}{k}$ 项是等价的.

把(29.3)和(29.4)式代入(26.3)，(26.4)和(26.5)式，给出

$$C^{(0)}_{\alpha\beta}(kk') = \frac{1}{(m_k m_{k'})^{\frac{1}{2}}}\Big\{-2\delta_{\alpha\beta}\sum_l[\psi']_{x\binom{l}{kk'}} - 4\sum_l[x_\alpha x_\beta \psi'']_{x\binom{l}{kk'}}\Big\} \quad (k\neq k'), \tag{29.5}$$

$$C^{(0)}_{\alpha\beta}(kk) = \frac{1}{m_k}\Big\{2\delta_{\alpha\beta}\sum_{k'(\neq k)}\sum_l[\psi']_{x\binom{l}{kk'}} + 4\sum_{k'(\neq k)}\sum_l[x_\alpha x_\beta \psi'']_{x\binom{l}{kk'}}\Big\},$$

$$C^{(1)}_{\alpha\beta,\gamma}(kk') = \frac{4\pi}{(m_k m_{k'})^{\frac{1}{2}}}\Big\{\delta_{\alpha\beta}\sum_l[x_\gamma\psi']_{x\binom{l}{k'k}} + 2\sum_l[x_\alpha x_\beta x_\gamma \psi'']_{x\binom{l}{kk'}}\Big\}, \tag{29.6}$$

$$C^{(2)}_{\alpha\beta,\gamma\lambda}(kk') = \frac{8\pi^2}{(m_k m_{k'})^{\frac{1}{2}}}\Big\{\delta_{\alpha\beta}\sum_l[x_\gamma x_\lambda\psi']_{x\binom{l}{kk'}} + 2\sum_l[x_\alpha x_\beta x_\gamma x_\lambda \psi'']_{x\binom{l}{kk'}}\Big\}. \tag{29.7}$$

写出(29.6)，(29.7)式之后，我们注意到，(29.4)式什么也没提供. 现在平衡条件(23.1)(i)的含义为

$$\Phi_\alpha(k) = 2\sum_{l'k'}[x_\alpha\psi']_{x\binom{l'}{kk'}} = 0, \tag{29.8}$$

鉴于对称关系(11.10)(b)，上式被认为完全与(11.13)式等价. 而且，利用关系式(11.10)很容易证明，系数 $C^0_{\alpha\beta}(kk')$，$C^{(1)}_{\alpha\beta,\gamma}(kk')$ 和 $C^{(2)}_{\alpha\beta,\gamma\lambda}(kk')$ 的上述表达式满足(26.3)～(26.8)式给出的普遍关系式.

把(29.7)式代入(26.32)式，对于方括号我们得到

$$[\alpha\beta,\gamma\lambda] = \frac{1}{v_a}\Big\{\delta_{\alpha\beta}\sum_{l,k,k'}[x_\gamma x_\lambda\psi']_{x\binom{l}{kk'}} + 2\sum_{l,k,k'}[x_\alpha x_\beta x_\gamma x_\lambda \psi'']_{x\binom{l}{kk'}}\Big\}, \tag{29.9}$$

显然此式满足对称关系(26.34). 而且容易证明，上述表达式也满足上一节中推导

出的 10 个附加的不变关系式(28.32)～(28.35).

把(29.9)式代入(28.26),(28.27)和(28.31)式,可得到各向异性应力分量

$$S_{11}-S_{22}=\frac{1}{v_a}\sum_{l,k,k'}\left(x_1^2\binom{l}{k\,k'}-x_2^2\binom{l}{k\,k'}\right)\psi'\left(\left|\boldsymbol{x}\binom{l}{k\,k'}\right|^2\right), \tag{29.10}$$

$$S_{22}-S_{33}=\frac{1}{v_a}\sum_{l,k,k'}\left(x_2^2\binom{l}{k\,k'}-x_3^2\binom{l}{k\,k'}\right)\psi'\left(\left|\boldsymbol{x}\binom{l}{k\,k'}\right|^2\right), \tag{29.11}$$

$$S_{\alpha\lambda}=\frac{1}{v_a}\sum_{l,k,k'}x_\alpha\binom{l}{k\,k'}x_\lambda\binom{l}{k\,k'}\psi'\left(\left|\boldsymbol{x}\binom{l}{k\,k'}\right|^2\right)\quad(\alpha\neq\lambda). \tag{29.12}$$

既然我们有了一个明确的模型,当然就能够获得平均压强.让我们考虑均匀压缩,这种情况下晶格中所有的距离都减小相同的因子,我们将它表示为$(1-\varepsilon)$.考虑零元胞中每个粒子同晶格中所有其他粒子的相互作用能,并对整个元胞求和,我们得到每个元胞能量的改变如下:

$$\frac{1}{2}\sum_k\sum_{l',k'}\left\{\psi_{kk'}\left((1-\varepsilon)^2\left|\boldsymbol{x}\binom{l'}{k'k}\right|^2\right)-\psi_{kk}\left(\left|\boldsymbol{x}\binom{l'}{k'k}\right|^2\right)\right\}$$
$$=-\varepsilon\sum_k\sum_{l'k'}\left|\boldsymbol{x}\binom{l'}{k'k}\right|^2\times\psi'_{kk'}\left(\left|\boldsymbol{x}\binom{l'}{k'k}\right|^2\right)+O(\varepsilon^2)+\cdots. \tag{29.13}$$

它应该等于压强对一个元胞所做的功,精确到 ε 的一级项,这项功等于

$$(\text{每个元胞体积减少值})\times p=3\varepsilon v_a p. \tag{29.14}$$

在取极限 $\varepsilon\to0$ 的情况下,使(29.13)和(29.14)式相等,即可求得

$$\frac{1}{3}(S_{11}+S_{22}+S_{33})=-p=\frac{1}{3v_a}\sum_{l',k,k'}\left|\boldsymbol{x}\binom{l'}{k'k}\right|^2\psi'\left(\left|\boldsymbol{x}\binom{l'}{k'k}\right|^2\right). \tag{29.15}$$

将此式同(29.10)和(29.11)式结合起来,我们得到和(29.12)式相同的公式

$$S_{\alpha\beta}=\frac{1}{v_a}\sum_{l,k,k'}x_\alpha\binom{l}{k\,k'}x_\beta\binom{l}{k\,k'}\psi'\left(\left|\boldsymbol{x}\binom{l}{k\,k'}\right|^2\right), \tag{29.16}$$

它对 $\alpha=\beta$ 也成立.

平衡条件(23.1)(ii)要求所有的应力分量都变为零,在现在的情形,这意味着

$$\sum_{l,k,k'}x_\alpha\binom{l}{k\,k'}x_\beta\binom{l}{k\,k'}\psi'\left(\left|\boldsymbol{x}\binom{l}{k\,k'}\right|^2\right)=0. \tag{29.17}$$

我们注意到,这些条件与先前(11.14)式给出的条件相同.

当满足平衡条件(29.17)时,方括号的表达式(29.9)化为

$$[\alpha\beta,\gamma\lambda]=\frac{2}{v_a}\sum_{l,k,k'}[x_\alpha x_\beta x_\gamma x_\lambda\psi'']_{x\binom{l}{kk'}}. \tag{29.18}$$

让我们考虑某一类晶格的弹性常数,其中每一个晶格粒子都位于一个对称中心(请看第 11 节).对这种特殊情况,$C^{(1)}_{\alpha\beta,\gamma}(kk')$的表达式(29.6)恒等于零;从(26.33)式得出,在这种情形下所有圆括号也都变为零.鉴于此,以及(29.18)式给出的方括号对所有四个指数都是对称的,我们发现,此时弹性常数(27.26)式与方括号恒等,即

$$c_{\alpha\gamma,\beta\lambda} = [\alpha\beta,\gamma\lambda] = \frac{2}{v_a}\sum_{l,k,k'}[x_\alpha x_\beta x_\gamma x_\lambda \psi'']_{x\binom{l}{kk'}}, \tag{29.19}$$

在第 11 节中曾获得过此式，即(11.30)式.

30 偶极晶格中的库仑场——埃瓦尔德方法和宏观场的分离

在离子晶体情形中由长波法给出的发散结果表明，不仅晶格波不再能够与纯弹性波相提并论，而且在第 26 节中发展出的微扰方法也必须加以修正. 在本节中我们将建立一种结果，它是这种修正处理的基础；为此目的所需要的主要数学技术最早应归功于埃瓦尔德①.

考虑偶极子

$$\boldsymbol{p}(l) = \boldsymbol{p}\mathrm{e}^{2\pi i \boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(l)} \tag{30.1}$$

分布在一个简单布拉维晶格 $\boldsymbol{x}(l)=l^1\boldsymbol{a}_1+l^2\boldsymbol{a}_2+l^3\boldsymbol{a}_3$ 上. 如果波数 $\boldsymbol{y}$ 同晶格元胞的尺寸倒数相比是小的，使得从一个元胞到下一个元胞 $\boldsymbol{P}(l)$ 变化很小，那么该晶格就可以被设想为一个极化了的介质连续体，并具有下面的宏观介电极化强度：

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{x}) = \frac{\boldsymbol{p}}{v_a}\mathrm{e}^{2\pi i \boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}}. \tag{30.2}$$

借助静电学方程，利用与第 7 节中相同的方法，可以确定相应的宏观电场：

$$\nabla\cdot(\boldsymbol{E}(\boldsymbol{x})+4\pi\boldsymbol{P}(\boldsymbol{x})) = 0, \tag{30.3}$$

这里 $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{x})$ 是无旋场. 我们应该利用(30.2)式求 $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{x})$，并由(30.3)式获得 $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{x})$ 的值. 让我们把 $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{x})$ 分成两部分 $\boldsymbol{P}_{/\!/}(\boldsymbol{x})$ 和 $\boldsymbol{P}_\perp(\boldsymbol{x})$，分别平行于和垂直于 $\boldsymbol{y}$；容易证明，$\boldsymbol{P}_{/\!/}(\boldsymbol{x})$ 是无旋的，而 $\boldsymbol{P}_\perp(\boldsymbol{x})$ 是无散的. 因此 $\boldsymbol{P}_\perp(\boldsymbol{x})$ 对(30.3)式没有任何贡献，从而(30.3)式可以写为

$$\nabla\cdot(\boldsymbol{E}(\boldsymbol{x})+4\pi\boldsymbol{P}_{/\!/}(\boldsymbol{x})) = 0. \tag{30.4}$$

因为 $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{x})$ 和 $\boldsymbol{P}_{/\!/}(\boldsymbol{x})$ 都是无旋的，所以有

$$\nabla\times(\boldsymbol{E}(\boldsymbol{x})+4\pi\boldsymbol{P}_{/\!/}(\boldsymbol{x})) = \boldsymbol{0}. \tag{30.5}$$

在矢量分析中有一个著名定理，即如果一个矢量的散度和旋度处处都同时为零，那么矢量场本身也应该处处为零. 于是由(30.4)和(30.5)式得到

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{x}) = -4\pi\boldsymbol{P}_{/\!/}(\boldsymbol{x}). \tag{30.6}$$

利用(30.2)式，将 $\boldsymbol{P}_{/\!/}(\boldsymbol{x})$ 明确地表示出来，有

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{x}) = \boldsymbol{E}\mathrm{e}^{2\pi i \boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}}, \tag{30.7}$$

---

① P. P. Ewald, *Dissertation* (München, 1912); *Ann. d. Phys.* **54**, 519, 557 (1917); **64**, 253 (1921); *Nach. Ges. Wiss. Göttingen*, 55 (1938).

这里的幅度由下式给出：

$$\boldsymbol{E}=-\frac{4\pi}{v_{\mathrm{a}}}\left(\frac{\boldsymbol{y}}{|\boldsymbol{y}|}\right)\left(\frac{\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{p}}{|\boldsymbol{y}|}\right). \tag{30.8}$$

但是，在晶格中实际的库仑场不同于宏观场. 处于 $\boldsymbol{x}(l)$ 点上的单个偶极子 $\boldsymbol{P}(l)$ 在 $\boldsymbol{x}$ 点产生的场由下式给出（场的 α 分量）：

$$\sum_{\beta}p_{\beta}(l)\frac{\partial^{2}}{\partial x_{\alpha}\partial x_{\beta}}\left\{\frac{1}{|\boldsymbol{x}(l)-\boldsymbol{x}|}\right\}. \tag{30.9}$$

对晶格中所有偶极子求和，得到 $\boldsymbol{x}$ 点的库仑场

$$\sum_{\beta}p_{\beta}\frac{\partial^{2}}{\partial x_{\alpha}\partial x_{\beta}}\sum_{l}\frac{\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(l)}}{|\boldsymbol{x}(l)-\boldsymbol{x}|}. \tag{30.10}$$

我们的目的是对(30.10)式进行变换，使它变成宏观电场(30.7)式与一个**内部电场**之和，然后证明，内场作为 $\boldsymbol{y}$ 的函数在 $\boldsymbol{y}=\boldsymbol{0}$ 点是正则的，而宏观场则是非正则的.

根据埃瓦尔德的工作，我们引入恒等式

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{0}^{\infty}\mathrm{e}^{-|\boldsymbol{x}(l)-\boldsymbol{x}|^{2}\rho^{2}}\,\mathrm{d}\rho=\frac{1}{|\boldsymbol{x}(l)-\boldsymbol{x}|} \tag{30.11}$$

以便给出 $1/|\boldsymbol{x}(l)-\boldsymbol{x}|$ 的积分表示. 于是，利用(30.11)式，我们可以把(30.10)式写成下面的形式：

$$\sum_{\beta}p_{\beta}\frac{\partial^{2}}{\partial x_{\alpha}\partial x_{\beta}}\int_{0}^{\infty}\left\{\frac{2}{\sqrt{\pi}}\sum_{l}\mathrm{e}^{-|\boldsymbol{x}(l)-\boldsymbol{x}|^{2}\rho^{2}+2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{y}\cdot(\boldsymbol{x}(l)-\boldsymbol{x})}\right\}\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}}\,\mathrm{d}\rho. \tag{30.12}$$

在花括号中的表达式是 $\boldsymbol{x}$ 的周期函数，具有和晶格相同的周期；因为如果用 $\boldsymbol{x}+\boldsymbol{x}(\bar{l})$ 代替 $\boldsymbol{x}$，只要引入 $l-\bar{l}$（即 $l^{1}-\bar{l}^{1},l^{2}-\bar{l}^{2},l^{3}-\bar{l}^{3}$）代替 l 作为求和指数，我们就能把该函数恢复到它原来的形式. 这样一来，可以用傅里叶级数表示这个表达式. 按照(22.22)式，傅里叶系数给出如下：

$$g(h_{1},h_{2},h_{3})=\frac{1}{v_{\mathrm{a}}}\int_{\text{零元胞}}\sum_{l}\left\{\frac{2}{\sqrt{\pi}}\mathrm{e}^{-|\boldsymbol{x}(l)-\boldsymbol{x}|^{2}\rho^{2}+2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{y}\cdot(\boldsymbol{x}(l)-\boldsymbol{x})}\right\}\mathrm{e}^{-2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{y}(h)\cdot\boldsymbol{x}}\,\mathrm{d}\boldsymbol{x}, \tag{30.13}$$

这里，积分可以在任意晶格元胞上进行，不过为明确起见，我们选取零元胞. 在交换积分及求和的次序之后，对于特别的项 l，我们可以引入 $\boldsymbol{x}'=\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}(l)$ 作为积分变量，对 $\boldsymbol{x}'$ 的积分范围显然是在 $-l$ 元胞内. 因此，我们可以把(30.13)式写成

$$g(h_{1},h_{2},h_{3})=\frac{1}{v_{\mathrm{a}}}\sum_{l}\int_{-l\text{元胞}}\left\{\frac{2}{\sqrt{\pi}}\mathrm{e}^{-|\boldsymbol{x}'|^{2}\rho^{2}-2\pi\mathrm{i}(\boldsymbol{y}(h)+\boldsymbol{y})\cdot\boldsymbol{x}'}\right\}\mathrm{d}\boldsymbol{x}', \tag{30.14}$$

这里，我们曾利用了这样的事实，即 $\exp\{-2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{y}(h)\cdot\boldsymbol{x}(l)\}=1$（第 22 节）. 在(30.14)式中的求和显然等价于在整个空间的积分，很容易求出积分的值：

$$\begin{aligned}g(h_{1},h_{2},h_{3})&=\frac{1}{v_{\mathrm{a}}}\int_{\text{所有空间}}\left\{\frac{2}{\sqrt{\pi}}\mathrm{e}^{-|\boldsymbol{x}|^{2}\rho^{2}-2\pi\mathrm{i}(\boldsymbol{y}(h)+\boldsymbol{y})\cdot\boldsymbol{x}}\right\}\mathrm{d}\boldsymbol{x}\\&=\frac{2\pi1}{v_{\mathrm{a}}\rho^{3}}\exp\left\{-\frac{\pi^{2}}{\rho^{2}}|\boldsymbol{y}(h)+\boldsymbol{y}|^{2}\right\}.\end{aligned} \tag{30.15}$$

于是可以把(30.12)式中花括号内周期函数的傅里叶展开式写成

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}}\sum_l e^{-|x(l)-x|^2\rho^2+2\pi i y\cdot(x(l)-x)} = \sum_h g(h_1,h_2,h_3)e^{2\pi i y(h)\cdot x}$$

$$= \frac{2\pi}{v_a}\sum_h \frac{1}{\rho^3}e^{-(\pi^2/\rho^2)|y(h)+y|^2+2\pi i y(h)\cdot x}. \tag{30.16}$$

(30.16)式称为 θ 函数变换. 在晶体物理中这个重要变换的出现应该完全归功于埃瓦尔德的工作. 很显然,(30.16)式两边的级数对大的和小的 ρ 值都分别很快地收敛. 如果我们把(30.12)式中的积分分成两部分,对各自的被积函数使用由(30.16)式提供的如下两个不同的表达式:

$$\sum_\beta p_\beta \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta}\left\{\frac{2}{\sqrt{\pi}}\sum_l\int_R^\infty e^{-|x(l)-x|^2\rho^2+2\pi i y\cdot x(l)}d\rho\right.$$

$$\left.+\frac{2\pi}{v_a}\sum_h\int_0^R e^{-(\pi^2/\rho^2)|y(h)+y|^2+2\pi i(y(h)+y)\cdot x}\frac{1}{\rho^3}d\rho\right\}, \tag{30.17}$$

那么通过适当选取分割点 R,我们就可以确保(30.17)式中的两个级数都很快地收敛. 这个步骤为计算离子晶体中的晶格振动①和某些一般晶格求和提供了强有力的方法.

然而,埃瓦尔德方法甚至具有更大的理论意义,它提供了将宏观电场从实际库仑场中分离出来的一种途径. 为简单起见,引入函数

$$G(x) = \frac{e^{-x}}{x}, \quad H(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{1}{x}\int_x^\infty e^{-x^2}dx, \tag{30.18}$$

我们可把库仑场(30.17)式改写为

$$\sum_\beta p_\beta \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta}\left\{\frac{1}{\pi v_a |\boldsymbol{y}|^2}\exp\left[-\frac{\pi^2|\boldsymbol{y}|^2}{R^2}+2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}\right]\right.$$

$$+R\sum_l H(R|\boldsymbol{x}(l)-\boldsymbol{x}|)\exp[2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(l)]$$

$$+\frac{\pi}{v_a}\frac{1}{R^2}\sum_h{}' G(\pi^2|\boldsymbol{y}(h)+\boldsymbol{y}|^2/R^2)$$

$$\left.\times\exp[2\pi i(\boldsymbol{y}(h)+\boldsymbol{y})\cdot\boldsymbol{x}]\right\}, \tag{30.19}$$

这里把(30.17)式中 $h=0$ 的项分开来写了,对 h 求和号上的一撇表示略去了 $h=0$ 的项. 经微分之后,库仑场变为

$$\sum_\beta p_\beta\left\{-\frac{4\pi}{v_a}\frac{y_\alpha y_\beta}{|\boldsymbol{y}|^2}\exp\left[-\frac{\pi^2|\boldsymbol{y}|^2}{R^2}+2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}\right]\right.$$

$$+R^3\sum_l H_{\alpha\beta}(R(\boldsymbol{x}(l)-\boldsymbol{x}))\exp[2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(l)]$$

---

① 例如,请看 E. W. Kellermann, *Phil. Trans. Roy. Soc.* A, **238**, 513 (No. 798) (1940).

$$-\frac{4\pi^3}{R^2 v_a}\sum_h{}'(y_\alpha(h)+y_\alpha)(y_\beta(h)+y_\beta)$$

$$\times G(\pi^2\ |\boldsymbol{y}(h)+\boldsymbol{y}|^2/R^2)\exp[2\pi \mathrm{i}(\boldsymbol{y}(h)+\boldsymbol{y})\cdot\boldsymbol{x}]\Big\}, \qquad (30.20)$$

其中

$$H_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x})=\frac{\partial^2}{\partial x_\alpha\partial x_\beta}H(|\boldsymbol{x}|). \qquad (30.21)$$

这里让我们把(30.20)式中的第一项写成两部分如下：

$$-\frac{4\pi}{v_a}\frac{y_\alpha}{|\boldsymbol{y}|}\left(\frac{\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{p}}{|\boldsymbol{y}|}\right)\mathrm{e}^{2\pi \mathrm{i}\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}}+\frac{4\pi}{v_a}\sum_\beta\frac{y_\alpha y_\beta p_\beta}{|\boldsymbol{y}|^2}\{1-\mathrm{e}^{-\pi^2|\boldsymbol{y}|^2/R^2}\}\mathrm{e}^{2\pi \mathrm{i}\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}}, \qquad (30.22)$$

第一部分与(30.7)式的宏观电场相同.我们可以把库仑场(30.20)式写成下面的形式：

$$E_\alpha \mathrm{e}^{2\pi \mathrm{i}\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}}+\sum_\beta p_\beta\Big\{\frac{4\pi}{v_a}\frac{y_\alpha y_\beta}{|\boldsymbol{y}|^2}[1-\mathrm{e}^{-\pi^2|\boldsymbol{y}|^2/R^2}]\mathrm{e}^{2\pi \mathrm{i}\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}}$$

$$+R^3\sum_l H_{\alpha\beta}(R(\boldsymbol{x}(l)-\boldsymbol{x}))\exp[2\pi \mathrm{i}\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(l)]$$

$$-\frac{4\pi^3}{R^2 v_a}\sum_h{}'(y_\alpha(h)+y_\alpha)(y_\beta(h)+y_\beta)$$

$$\times G(\pi^2\ |\boldsymbol{y}(h)+\boldsymbol{y}|^2/R^2)\exp[2\pi \mathrm{i}(\boldsymbol{y}(h)+\boldsymbol{y})\cdot\boldsymbol{x}]\Big\}, \qquad (30.23)$$

这里 $\boldsymbol{E}$ 由(30.8)式给出.(30.23)式的第一项代表宏观电场,其余各项代表内部场.

从纯数学观点来看,把宏观场分离出来的意义如下.我们注意到,当 $\boldsymbol{y}$ 接近于零时,在(30.20)式中的两个求和(对 l 和 h)都是 y 的正则函数;作为级数,它们很快收敛,而且这些求和中的每一项在 $\boldsymbol{y}=\boldsymbol{0}$ 时都有一个完全确定的极限值.另一方面,由于在分母中出现 $|\boldsymbol{y}|^2$,在 $\boldsymbol{y}=\boldsymbol{0}$ 时(30.20)式的第一项则不是正则函数.例如,因子 $y_\alpha y_\beta/|\boldsymbol{y}|^2$ 没有唯一的极限值;其极限值完全取决于从何种方向趋于 $\boldsymbol{y}=\boldsymbol{0}$ 点.把(30.22)式分为两项后,很容易发现其中一项是 $\boldsymbol{y}$ 的正则函数,因为对于小的 $\boldsymbol{y}$ 值,因子$\{1-\exp[-\pi^2|\boldsymbol{y}|^2/R^2]\}$按$|\boldsymbol{y}|^2$ 变化,所以消掉了该项分母中的$|\boldsymbol{y}|^2$.从这个观点来看,在电场的最终表达式(30.23)中,代表宏观场的第一项把 $\boldsymbol{y}=\boldsymbol{0}$ 时所有的非正则部分都吸收了进去;另一方面,由其余各项所代表的内场是 $\boldsymbol{y}$ 的正则函数,在 $\boldsymbol{y}=\boldsymbol{0}$ 点具有确切的极限值.

上面的结果很容易推广到复合晶格情形,这时格点$\begin{pmatrix}l'\\k'\end{pmatrix}$上占有一个偶极子

$$\boldsymbol{p}\begin{pmatrix}l'\\k'\end{pmatrix}=\boldsymbol{p}(k')\mathrm{e}^{2\pi \mathrm{i}\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}\binom{l'}{k'}}; \qquad (30.24)$$

因为一旦涉及的是布拉维子格子 k'产生的场,问题就和以前的相同,不同的是对这里的电场来说,$\boldsymbol{p}$ 的幅度(参看(30.1)式)现在由 $\boldsymbol{p}(k')\exp\{2\pi \mathrm{i}\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(k')\}$给出,而

且，当子晶格的原点处在 $\boldsymbol{x}(k')$ 时，为了使用上面的结果，我们必须用 $\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}(k')$ 代替自变量 $\boldsymbol{x}$. 就此而言，我们应该记住，(30.23)式中的 $\boldsymbol{E}$ 由偶极子的幅度决定，如(30.8)式所示. 在(30.23)式中进行上述替代，并对不同子晶格求和之后，我们获得普遍情形下的库仑场表达式

$$
\begin{aligned}
E_\alpha e^{2\pi i \boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}} + \sum_{k'}\sum_{\beta} p_\beta(k') \Bigg\{ & \frac{4\pi}{v_a}\frac{y_\alpha y_\beta}{|\boldsymbol{y}|^2}\left[1-e^{-\pi^2|\boldsymbol{y}|^2/R^2}\right]e^{2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}} \\
& + R^3\sum_{l'} H_{\alpha\beta}\left(R\left(\boldsymbol{x}\begin{pmatrix} l' \\ k'\end{pmatrix}-\boldsymbol{x}\right)\right)\exp\left[2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}\begin{pmatrix} l' \\ k'\end{pmatrix}\right] \\
& - \frac{4\pi^3}{v_a}\frac{e^{2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}}}{R^2}\sum_h{}'(y_\alpha(h)+y_\alpha)(y_\beta(h)+y_\beta) \\
& \times G(\pi^2|\boldsymbol{y}(h)+\boldsymbol{y}|^2/R^2)\exp[2\pi i\boldsymbol{y}(h)\cdot(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}(k'))]\Bigg\}, \quad (30.25)
\end{aligned}
$$

这里，宏观场的幅度现在由下式给出：

$$
E_\alpha = -\frac{4\pi}{v_a}\left(\frac{y_\alpha}{|\boldsymbol{y}|}\right)\left\{\left(\frac{\boldsymbol{y}}{|\boldsymbol{y}|}\right)\cdot\sum_{k'}\boldsymbol{p}(k')\right\}. \quad (30.26)
$$

在 $\boldsymbol{x}=\boldsymbol{0}$ 时函数 $H_{\alpha\beta}(x)$ 是奇异的. 因此在格点上库仑场是发散的. 取 $\begin{pmatrix} 0 \\ k\end{pmatrix}$ 点的场为例，在(30.25)式中 $l=0, k'=k$ 项是发散的. 显然这是由于 $\begin{pmatrix} 0 \\ k\end{pmatrix}$ 点上的偶极矩的贡献所致. 为了稍后要讲的目的，我们需要知道在诸如 $\begin{pmatrix} 0 \\ k\end{pmatrix}$ 的格点上由其他偶极子产生的场；埃瓦尔德把这个场称为**激发场**. 为了获得 $\begin{pmatrix} 0 \\ k\end{pmatrix}$ 点上的激发场，我们把 $\begin{pmatrix} 0 \\ k\end{pmatrix}$ 点上的偶极子产生的场

$$
\sum_\beta p_\beta(k)e^{2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(k)}\frac{\partial^2}{\partial x_\alpha\partial x_\beta}\frac{1}{|\boldsymbol{x}(k)-\boldsymbol{x}|} \quad (30.27)
$$

自(30.25)式中 $k'=k, l=0$ 的项中减掉，得到

$$
\begin{aligned}
&\sum_\beta p_\beta(k)e^{2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(k)}\frac{\partial^2}{\partial x_\alpha\partial x_\beta}\left\{RH(R|\boldsymbol{x}(k)-\boldsymbol{x}|)-\frac{1}{|\boldsymbol{x}(k)-\boldsymbol{x}|}\right\} \\
&= \sum_\beta p_\beta(k)e^{2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(k)}\frac{\partial^2}{\partial x_\alpha\partial x_\beta}\left\{\frac{-1}{|\boldsymbol{x}(k)-\boldsymbol{x}|}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{R|\boldsymbol{x}(k)-\boldsymbol{x}|}e^{-x^2}dx\right\}. \quad (30.28)
\end{aligned}
$$

把被积函数 e^{-x^2} 展开，很容易证明，在 $|\boldsymbol{x}(k)-\boldsymbol{x}|=0$ 时，花括号内的函数是正则的. 如果我们引进函数

$$
H^0(x) = \frac{-2}{x\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-x^2}dx, \quad (30.29)
$$

减掉$\begin{pmatrix}0\\k\end{pmatrix}$点偶极子的贡献，其净效果等价于在(30.25)式内 $l=0,k'=k$ 项中用 $H^0_{\alpha\beta}(x)$代替函数 $H_{\alpha\beta}(x)$. 经过这种代换，并以$\begin{pmatrix}0\\k\end{pmatrix}$点的坐标 $\boldsymbol{x}(k)$代替 $\boldsymbol{x}$ 之后，我们得到$\begin{pmatrix}0\\k\end{pmatrix}$点的激发场表达式

$$E_\alpha e^{2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(k)}+e^{2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(k)}\sum_{k',\beta}Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\k\,k'\end{pmatrix}p_\beta(k'), \tag{30.30}$$

这里为了以后方便，我们引进符号

$$\begin{aligned}Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\k\,k'\end{pmatrix}=&\frac{4\pi}{v_a}\left(\frac{y_\alpha y_\beta}{|\boldsymbol{y}|^2}\right)\{1-e^{-\pi^2|\boldsymbol{y}|^2/R^2}\}\\&+R^3\sum_{l'}H_{\alpha\beta}\left(R\boldsymbol{x}\begin{pmatrix}l'\\k'k\end{pmatrix}\right)\exp\left[2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}\begin{pmatrix}l'\\k'k\end{pmatrix}\right]\\&-\frac{4\pi^3}{R^2v_a}\sum_h{}'(y_\alpha(h)+y_\alpha)(y_\beta(h)+y_\beta)\\&\times G(\pi^2\,|\boldsymbol{y}(h)+\boldsymbol{y}|^2/R^2)\exp[2\pi i\boldsymbol{y}(h)\cdot\boldsymbol{x}(k)-\boldsymbol{x}(k')].\end{aligned} \tag{30.31}$$

应该这样理解：对 $k'=k$ 的情形，在 $l=0$ 的项中必须用 $H^0_{\alpha\beta}(x)$代替 $H_{\alpha\beta}(x)$.

需要加以说明的是，无论 $\boldsymbol{y}$ 取什么值，上面的电场表达式都完全是严格的，尽管仅对小的 $\boldsymbol{y}$ 值(30.30)式中的第一项才具有简明的宏观意义.

系数 $Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\k\,k'\end{pmatrix}$满足关系

$$Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\k\,k'\end{pmatrix}=Q_{\beta\alpha}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\k\,k'\end{pmatrix}, \tag{30.32}$$

$$Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y}\\k\,k'\end{pmatrix}=Q^*_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\k\,k'\end{pmatrix}, \tag{30.33}$$

$$Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\k'k\end{pmatrix}=Q^*_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\k\,k'\end{pmatrix}. \tag{30.34}$$

显然，从(30.31)式可以立刻得到关系式(30.32). 为了证明(30.33)式，在(30.31)式中我们用$-\boldsymbol{y}$ 代替 $\boldsymbol{y}$；如果在最后一项中引进 $h'=-h$ 作为求和指数，那么很容易看到其结果将等于 $Q^*_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\k\,k'\end{pmatrix}$. 借助

$$H_{\alpha\beta}(-\boldsymbol{x})=H_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x}) \tag{30.35}$$

可以证明关系式(30.34). 为此显然只需要考虑 $Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\k\,k'\end{pmatrix}$中的项

$$R^3\sum_{l'}H_{\alpha\beta}\left(R\boldsymbol{x}\begin{pmatrix}l'\\k'k\end{pmatrix}\right)\exp\left\{2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}\begin{pmatrix}l'\\k'k\end{pmatrix}\right\}. \tag{30.36}$$

我们可以把 l' 写为 $-l'$,而并不影响(30.36)式的值.交换 k 和 k' 之后,我们可以将结果写为

$$R^3\sum_{l'}H_{\alpha\beta}\left(R\boldsymbol{x}\begin{pmatrix}-l'\\ k\,k'\end{pmatrix}\right)\exp\left\{2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}\begin{pmatrix}-l'\\ k\,k'\end{pmatrix}\right\}. \tag{30.37}$$

因为 $\boldsymbol{x}\begin{pmatrix}-l'\\ k\,k'\end{pmatrix}=-\boldsymbol{x}\begin{pmatrix}l'\\ k\,k'\end{pmatrix}$,从(30.35)式直接得出,(30.37)式等于(30.36)式的复共轭.

31 离子晶格中的声学振动(刚性离子模型)[①]

在本节我们将假定离子是球形的和刚性的(不可极化的或不可形变的),这样一来,当涉及离子间库仑相互作用时,离子就等效于点电荷.让我们写出

$$\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}l\\ k\,k'\end{pmatrix}=\Phi^{\mathrm{C}}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}l\\ k\,k'\end{pmatrix}+\Phi^{\mathrm{N}}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}l\\ k\,k'\end{pmatrix}, \tag{31.1}$$

这里的两项分别代表库仑和非库仑贡献.类似地,我们可以将系数 $C_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ k\,k'\end{pmatrix}$ 分为库仑部分和非库仑部分;这里用 $C^{\mathrm{N}}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ k\,k'\end{pmatrix}$ 表示非库仑部分.在 $C_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ k\,k'\end{pmatrix}$ 的库仑部分,即

$$\frac{1}{(m_k m_{k'})^{\frac{1}{2}}}\sum_{l'}\Phi^{\mathrm{C}}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}l-l'\\ k\,k'\end{pmatrix}\exp\left\{-2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{y}\cdot\left(\boldsymbol{x}\begin{pmatrix}l\\ k\end{pmatrix}-\boldsymbol{x}\begin{pmatrix}l'\\ k'\end{pmatrix}\right)\right\}, \tag{31.2}$$

可令 $l=0$,于是得到等价表达式

$$\frac{\mathrm{e}^{-2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(k)}}{(m_k m_{k'})^{\frac{1}{2}}}\sum_{l'}\Phi^{\mathrm{C}}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}-l'\\ k\,k'\end{pmatrix}\exp\left\{2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}\begin{pmatrix}l'\\ k'\end{pmatrix}\right\}. \tag{31.3}$$

利用这个表达式,把晶格波动方程(24.10)写成下面的形式:

$$\begin{aligned}\omega^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}w_\alpha\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right)=&\sum_{k',\beta}C^{\mathrm{N}}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ k\,k'\end{pmatrix}w_\beta\left(k'\,\middle|\,\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right)\\ &+\frac{1}{\sqrt{m_k}}\sum_\beta\Phi^{\mathrm{C}}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}0\\ k\,k\end{pmatrix}\frac{1}{\sqrt{m_k}}w_\beta\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right)\\ &+\frac{\mathrm{e}^{-2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(k)}}{\sqrt{m_k}}\sum_\beta\sum_{l',k'}{}'\Phi^{\mathrm{C}}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}-l'\\ k\,k'\end{pmatrix}\frac{1}{\sqrt{m_{k'}}}w_\beta\left(k'\,\middle|\,\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right)\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}\left(\substack{l'\\ k'}\right)}.\end{aligned} \tag{31.4}$$

鉴于 $\Phi^{\mathrm{C}}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}0\\ k\,k\end{pmatrix}$ 和其他系数 $\Phi^{\mathrm{C}}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}-l'\\ k\,k'\end{pmatrix}$ 之间的基本差别(请看以前在(27.28)和

---

① K. Huang, *Phil. Mag.* **40**, 733 (1949).

(27.29)式中给出的显式表达式)，在(31.4)式中已把包含 $\Phi^{C}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}0\\kk\end{pmatrix}$ 的项分开来写了，而最后一项求和号上面的一撇表示应该略去 $l'=0, k'=k$ 的项.

利用上一节中获得的结果，可以对(31.4)式中两个库仑项进行变换.首先考虑方程右边的第二项.利用 $\Phi^{C}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}0\\kk\end{pmatrix}$ 的显式表达式 (27.29)，并在其中引入 $l'=-l$ 作为求和指数，我们发现，这一项可以写成下面的形式：

$$\frac{e_k}{\sqrt{m_k}}\sum_{\beta}\sum_{l',k'}{}' \frac{e_{k'}}{\sqrt{m_k}}w_\beta\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\j\end{matrix}\right.\right)\left\{\frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta}\frac{1}{|\boldsymbol{x}|}\right\}_{\boldsymbol{x}(k)-\boldsymbol{x}\binom{l'}{k'}}$$

$$= \frac{e_k}{\sqrt{m_k}}\sum_{\beta}\sum_{l',k'}{}' \frac{e_{k'}}{\sqrt{m_k}}w_\beta\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\j\end{matrix}\right.\right)\left\{\frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta}\frac{1}{\left|\boldsymbol{x}\binom{l'}{k'}-\boldsymbol{x}\right|}\right\}_{\boldsymbol{x}(k)}. \tag{31.5}$$

我们注意到，这个表达式中的求和等于偶极子晶格中 $\begin{pmatrix}0\\k\end{pmatrix}$ 点(位置矢量 $=\boldsymbol{x}(k)$)上的激发场，这个偶极子晶格的格点 $\begin{pmatrix}l'\\k'\end{pmatrix}$ 上占有偶极子

$$p_\beta\begin{pmatrix}l'\\k'\end{pmatrix} = \frac{e_{k'}}{\sqrt{m_k}}w_\beta\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\j\end{matrix}\right.\right). \tag{31.6}$$

这个偶极子阵列是(30.24)式的一个特例，相应于

$$\left.\begin{aligned}&\boldsymbol{y}=\boldsymbol{0}\quad \text{(不要与(31.6)式中的 } \boldsymbol{y} \text{ 混淆，那里的 } \boldsymbol{y} \text{ 起着不变指数的作用)},\\ &p_\beta(k') = \frac{e_{k'}}{\sqrt{m_k}}w_\beta\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\j\end{matrix}\right.\right).\end{aligned}\right\} \tag{31.7}$$

把(31.7)式代入(30.30)式，我们获得 $\begin{pmatrix}0\\k\end{pmatrix}$ 点上的相应的激发场

$$\sum_{k',\beta}Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}0\\kk'\end{pmatrix}\frac{e_{k'}}{\sqrt{m_k}}w_\beta\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\j\end{matrix}\right.\right), \tag{31.8}$$

在这里我们注意到，(30.30)式中描述宏观场的项等于零，因为在这种情形下(30.26)式给出

$$E_\alpha \sim \sum_{k'} e_{k'} = 0$$

(每个元胞的净电荷必须等于零).当用(31.8)式代替(31.5)式中的求和时，这一项变为

$$\sum_{k',\beta}\frac{e_k e_{k'}}{m_k}Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}0\\kk'\end{pmatrix}w_\beta\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\j\end{matrix}\right.\right). \tag{31.9}$$

在(27.28)式中令 $l=-l'$，我们可以把该公式改写为

$$\Phi^{\mathrm{C}}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}-l'\\ kk'\end{pmatrix}=-e_ke_{k'}\left\{\frac{\partial^2}{\partial x_\alpha\partial x_\beta}\frac{1}{|\boldsymbol{x}|}\right\}_{\boldsymbol{x}(k)-\boldsymbol{x}\binom{l'}{k'}}$$

$$=-e_ke_{k'}\left\{\frac{\partial^2}{\partial x_\alpha\partial x_\beta}\frac{1}{\left|\boldsymbol{x}\begin{pmatrix}l'\\ k'\end{pmatrix}-\boldsymbol{x}\right|}\right\}_{\boldsymbol{x}(k)}. \tag{31.10}$$

当把(31.10)式代入后，方程(31.4)中的最后一项变为

$$-\frac{e_k\mathrm{e}^{-2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(k)}}{\sqrt{m_k}}\sum_\beta\sum_{l',k'}{}'\frac{e_{k'}}{\sqrt{m_{k'}}}w_\beta\left(k'\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right.\right)\mathrm{e}^{2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}\binom{l'}{k'}}$$

$$\times\left\{\frac{\partial^2}{\partial x_\alpha\partial x_\beta}\frac{1}{\left|\boldsymbol{x}\begin{pmatrix}l'\\ k'\end{pmatrix}-\boldsymbol{x}\right|}\right\}_{\boldsymbol{x}(k)}. \tag{31.11}$$

显然，这个表达式中的求和部分等于偶极子晶格中$\begin{pmatrix}0\\ k\end{pmatrix}$点的激发场，这个偶极子晶格可用(30.24)式描述，并有

$$p_\beta(k')=\frac{e_{k'}}{\sqrt{m_{k'}}}w_\beta\left(k'\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right.\right). \tag{31.12}$$

把(31.12)式代入(30.30)式，我们求得$\begin{pmatrix}0\\ k\end{pmatrix}$点的激发场等于

$$E_\alpha\mathrm{e}^{2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(k)}+\mathrm{e}^{2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(k)}\sum_{k',\beta}Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ kk'\end{pmatrix}\frac{e_{k'}}{\sqrt{m_{k'}}}w_\beta\left(k'\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right.\right), \tag{31.13}$$

这里(参见(30.26)式)

$$E_\alpha=-\frac{4\pi}{v_a}\left(\frac{y_\alpha}{|\boldsymbol{y}|}\right)\sum_\beta\left(\frac{y_\beta}{|\boldsymbol{y}|}\right)\sum_{k'}\frac{e_{k'}}{\sqrt{m_{k'}}}w_\beta\left(k'\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right.\right). \tag{31.14}$$

于是可以把(31.11)式中的项写为

$$\frac{-e_k}{\sqrt{m_k}}E_\alpha-\sum_{k',\beta}\frac{e_ke_{k'}}{(m_km_{k'})^{\frac{1}{2}}}Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ kk'\end{pmatrix}w_\beta\left(k'\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right.\right). \tag{31.15}$$

当把库仑项用它们各自的等价部分(31.9)和(31.15)式代替之后，方程(31.4)变为

$$\omega^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}w_\alpha\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right.\right)=\sum_{k',\beta}C^{\mathrm{N}}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ kk'\end{pmatrix}w_\beta\left(k'\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right.\right)$$

$$+\sum_{k',\beta}\frac{e_ke_{k'}}{m_k}Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}0\\ kk'\end{pmatrix}w_\beta\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right.\right)-\frac{e_k}{\sqrt{m_k}}E_\alpha$$

$$-\sum_{k',\beta}\frac{e_ke_{k'}}{(m_km_{k'})^{\frac{1}{2}}}Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ kk'\end{pmatrix}w_\beta\left(k'\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right.\right). \tag{31.16}$$

在偶极子晶格中晶格波动方程和库仑场之间密切关联的原因是相当明显的.在谐波近似下,作用于$\binom{0}{k}$粒子的库仑力是两种贡献的和:一种贡献来自粒子$\binom{0}{k}$本身的位移

$$u_{\beta}\binom{0}{k}=(m_k)^{-\frac{1}{2}}w_{\beta}\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right.\right)\exp\{2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(k)\},$$

使其经受的电场变化;而另一种贡献来自其他离子的位移

$$u_{\beta}\binom{l'}{k'}=(m_{k'})^{-\frac{1}{2}}w_{\beta}\left(k'\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right.\right)\exp\left\{2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}\binom{l'}{k'}\right\}$$

所产生的场.这些贡献分别由(31.4)式右边的第二项和第三项所描述.由离子位移$u_{\beta}\binom{l'}{k'}$所产生的场等效于偶极子$e_{k'}u_{\beta}\binom{l'}{k'}$的场,于是我们发现,利用偶极子晶格中$\boldsymbol{x}(k)$处的激发场(31.12)式可以把(31.4)式中的最后一项表示出来.显然,离子$\binom{0}{k}$由于自身位移$\boldsymbol{u}\binom{0}{k}$而经受的电场变化等于所有其他离子若都产生$-\boldsymbol{u}\binom{0}{k}$位移时在$\boldsymbol{x}(k)$处产生的电场.于是我们发现,利用偶极子晶格中$\boldsymbol{x}(k)$点的激发场(31.7)式,可以把(31.4)式中右边的第二项表示出来.

把(31.14)式代入(31.16)式,将所得方程同(24.10)式比较,我们发现,此时

$$C_{\alpha\beta}\binom{\boldsymbol{y}}{k\,k'}=C^{\mathrm{N}}_{\alpha\beta}\binom{\boldsymbol{y}}{k\,k'}+\frac{4\pi}{v_{\mathrm{a}}}\left(\frac{y_{\alpha}y_{\beta}}{|\boldsymbol{y}|^2}\right)\frac{e_ke_{k'}}{(m_jm_{k'})^{\frac{1}{2}}}$$
$$+\delta_{kk'}\frac{e_k}{m_k}\sum_{k''}e_{k''}Q_{\alpha\beta}\binom{0}{k\,k''}-\frac{e_ke_{k'}}{(m_km_{k'})^{\frac{1}{2}}}Q_{\alpha\beta}\binom{\boldsymbol{y}}{k\,k'}. \quad (31.17)$$

在这种情形中,在第26节中发展起来的微扰方法失效;由于(31.17)式左边的第二项,已不能允许再将$C_{\alpha\beta}\binom{\boldsymbol{y}}{k\,k'}$展开成(26.2)式的形式,其中零级项与$\boldsymbol{y}$无关.为了避免这个困难,我们把上面的奇异项留在晶格波动方程中,引进下面的修正系数来代替$C_{\alpha\beta}\binom{\boldsymbol{y}}{k\,k'}$:

$$\overline{C}_{\alpha\beta}\binom{\boldsymbol{y}}{k\,k'}=C^{\mathrm{N}}_{\alpha\beta}\binom{\boldsymbol{y}}{k\,k'}+\delta_{kk'}\frac{e_k}{m_k}\sum_{k''}e_{k''}Q_{\alpha\beta}\binom{0}{k\,k''}-\frac{e_ke_{k'}}{(m_km_{k'})^{\frac{1}{2}}}Q_{\alpha\beta}\binom{\boldsymbol{y}}{k\,k'}.$$
$$(31.18)$$

于是我们把晶格波动方程(31.16)写成如下形式:

$$\omega^2\binom{\boldsymbol{y}}{j}w_{\alpha}\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right.\right)=\sum_{k',\beta}\overline{C}_{\alpha\beta}\binom{\boldsymbol{y}}{k\,k'}w_{\beta}\left(k'\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right.\right)-\frac{e_k}{\sqrt{m_k}}E_{\alpha}. \quad (31.19)$$

在(31.18)式中用$\varepsilon\boldsymbol{y}$代替$\boldsymbol{y}$,并对$\varepsilon$展开,我们有

$$\bar{C}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\varepsilon \boldsymbol{y} \\ k\,k'\end{pmatrix}=\bar{C}_{\alpha\beta}^{(0)}(kk')+\mathrm{i}\varepsilon\sum_{\gamma}\bar{C}_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(kk')y_{\gamma}+\frac{1}{2}\varepsilon^{2}\sum_{\gamma,\lambda}\bar{C}_{\alpha\beta,\gamma\lambda}^{(2)}(kk')y_{\gamma}y_{\lambda}+\cdots. \tag{31.20}$$

利用 $Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} \\ k\,k'\end{pmatrix}$ 的显式表达式(30.31),可以获得展开系数;在后面的处理中并不需要它们的精确表达式,但为了便于参考起见,这里还是把它们写出来.

$$\begin{aligned}\bar{C}_{\alpha\beta}^{(0)}(kk') = {} & \frac{1}{(m_k m_{k'})^{\frac{1}{2}}}\sum_{l}\Phi_{\alpha\beta}^{\mathrm{N}}\begin{pmatrix}l \\ k\,k'\end{pmatrix} \\ & +\delta_{kk'}\frac{e_k}{m_k}\Bigg\{R^3\sum_{l''k''}e_{k''}H_{\alpha\beta}\left(R\boldsymbol{x}\begin{pmatrix}l'' \\ k''k\end{pmatrix}\right) \\ & -\frac{4\pi^3}{R^2 v_a}\sum_{k''}e_{k''}\sum_{h}{}'y_{\alpha}(h)y_{\beta}(h)G(\pi^2|\boldsymbol{y}(h)|^2/R^2) \\ & \times\exp[2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{y}(h)\cdot(\boldsymbol{x}(k)-\boldsymbol{x}(k''))]\Bigg\} \\ & -\frac{e_k e_{k'}}{(m_k m_{k'})^{\frac{1}{2}}}\Bigg\{R^3\sum_{l}H_{\alpha\beta}\left(R\boldsymbol{x}\begin{pmatrix}l \\ k\,k\end{pmatrix}\right) \\ & -\frac{4\pi^3}{R^2 v_a}\sum_{h}{}'y_{\alpha}(h)y_{\beta}(h)G(\pi^2|\boldsymbol{y}(h)|^2/R^2) \\ & \times\exp[2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{y}(h)(\boldsymbol{x}(k)-\boldsymbol{x}(k'))]\Bigg\},\end{aligned} \tag{31.21}$$

$$\begin{aligned}\bar{C}_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(kk') = {} & \frac{-2\pi}{(m_k m_{k'})^{\frac{1}{2}}}\sum_{l}\Phi_{\alpha\beta}^{\mathrm{N}}\begin{pmatrix}l \\ k\,k'\end{pmatrix}x_{\gamma}\begin{pmatrix}l \\ k\,k'\end{pmatrix} \\ & -\frac{2\pi e_k e_{k'}R^3}{(m_k m_{k'})^{\frac{1}{2}}}\sum_{l'}H_{\alpha\beta}\left(R\boldsymbol{x}\begin{pmatrix}l' \\ k'k\end{pmatrix}\right)x_{\gamma}\begin{pmatrix}l' \\ k'k\end{pmatrix} \\ & -\frac{4\pi^3\mathrm{i}e_k e_{k'}}{R^2 v_a(m_k m_{k'})^{\frac{1}{2}}}\sum_{h}\Bigg\{(y_{\alpha}(h)\delta_{\beta\gamma}+y_{\beta}(h)\delta_{\alpha\gamma}) \\ & \times G(\pi^2|\boldsymbol{y}(h)|^2/R^2)+\frac{2\pi^2}{R^2}y_{\alpha}(h)y_{\beta}(h)y_{\gamma}(h) \\ & \times G'(\pi^2|\boldsymbol{y}(h)|^2/R^2)\Bigg\}\exp\{2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{y}(h)[\boldsymbol{x}(k)-\boldsymbol{x}(k')]\};\end{aligned} \tag{31.22}$$

$$\begin{aligned}\bar{C}_{\alpha\beta,\gamma\lambda}^{(2)}(kk') = {} & \frac{-4\pi^2}{(m_k m_{k'})^{\frac{1}{2}}}\sum_{l}\Phi_{\alpha\beta}^{\mathrm{N}}\begin{pmatrix}l \\ k\,k'\end{pmatrix}x_{\gamma}\begin{pmatrix}l \\ k\,k'\end{pmatrix}x_{\lambda}\begin{pmatrix}l \\ k\,k'\end{pmatrix} \\ & -\frac{4\pi^3 e_k e_{k'}}{R^2 v_a(m_k m_{k'})^{\frac{1}{2}}}(\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\lambda}+\delta_{\alpha\lambda}\delta_{\beta\gamma}) \\ & +\frac{4\pi^2 R^3 e_k e_{k'}}{(m_k m_{k'})^{\frac{1}{2}}}\sum_{l'}H_{\alpha\beta}\left(R\boldsymbol{x}\begin{pmatrix}l' \\ k'k\end{pmatrix}\right)x_{\gamma}\begin{pmatrix}l' \\ k'k\end{pmatrix}x_{\lambda}\begin{pmatrix}l' \\ k'k\end{pmatrix}\end{aligned}$$

$$+\frac{4\pi^3 e_k e_k}{R^2 v_a (m_k m_{k'})^{\frac{1}{2}}} \sum_h{}' \Big\{ (\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\lambda}+\delta_{\alpha\lambda}\delta_{\beta\gamma})$$

$$\times G(\pi^2 \ |\boldsymbol{y}(h)|^2/R^2)+\frac{4\pi^4}{R^4} y_\alpha(h) y_\beta(h) y_\gamma(h) y_\lambda(h)$$

$$\times G''(\pi^2 \ |\boldsymbol{y}(h)|^2/R^2)+\frac{2\pi^2}{R^2}\{ y_\alpha(h) y_\beta(h)\delta_{\gamma\lambda}$$

$$+y_\alpha(h) y_\gamma(h)\delta_{\beta\lambda}+y_\alpha(h) y_\lambda(h)\delta_{\beta\gamma}+y_\beta(h) y_\gamma(h)\delta_{\alpha\lambda}$$

$$+y_\gamma(h) y_\lambda(h)\delta_{\alpha\beta}+y_\beta(h) y_\lambda(h)\delta_{\alpha\gamma}\}$$

$$\times G'(\pi^2 \ |\boldsymbol{y}(h)|^2/R^2)\Big\}\exp\{2\pi \mathrm{i}\boldsymbol{y}(h)\cdot(\boldsymbol{x}(k)-\boldsymbol{x}(k'))\}. \tag{31.23}$$

上面的展开系数十分类似于第 26 节中讨论过的相应的系数；于是我们注意到下面的结果：

利用式(30.32)，(30.33)，(30.34)式，可求得

$$\overline{C}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y}\\ k\,k'\end{pmatrix}=\overline{C}^*_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ k\,k'\end{pmatrix}, \tag{31.24}$$

和

$$\overline{C}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ k\,k'\end{pmatrix}=\overline{C}^*_{\beta\alpha}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ k'k\end{pmatrix}. \tag{31.25}$$

(31.24)和(31.20)式直接证明，展开系数 $\overline{C}^{(0)}_{\alpha\beta}(kk')$，$\overline{C}^{(1)}_{\alpha\beta,\gamma}(kk')$和 $\overline{C}^{(2)}_{\alpha\beta,\gamma\lambda}(kk')$都是实数.

鉴于以上结果，由(31.25)和(31.20)式得到，(26.3)，(26.4)和 (26.5)式给出的对称关系对于 $\overline{C}^{(0)}_{\alpha\beta}(kk')$，$\overline{C}^{(1)}_{\alpha\beta,\gamma}(kk')$和 $\overline{C}^{(2)}_{\alpha\beta,\gamma\lambda}(kk')$来说也分别是正确的.

用$\sqrt{m_{k'}}$乘(31.17)式，并对 k'求和，有

$$\sum_{k'}\sqrt{m_{k'}}C_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ k\,k'\end{pmatrix}=\sum_{k'}\sqrt{m_{k'}}\overline{C}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ k\,k'\end{pmatrix}+\frac{4\pi}{v_a}\left(\frac{y_\alpha y_\beta}{|\boldsymbol{y}|^2}\right)\frac{e_k}{\sqrt{m_k}}\sum_{k'}e_{k'}$$

$$=\sum_{k'}\sqrt{m_{k'}}\overline{C}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ k\,k'\end{pmatrix}, \tag{31.26}$$

这里，我们曾利用了每元胞净电荷等于零的条件. 由这个关系式得出，恒等式(26.6)，(26.7)和(26.8)对 $\overline{C}^{(0)}_{\alpha\beta}(kk')$和 $\overline{C}^{(1)}_{\alpha\beta,\gamma}(kk')$也是正确的.

为了解方程(31.19)，我们在方程中用 $\varepsilon\boldsymbol{y}$ 代替 $\boldsymbol{y}$；对于$\omega\begin{pmatrix}\varepsilon\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}$和 $w_\alpha\left(k\middle|\begin{matrix}\varepsilon\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right)$，利用了和第 26 节中相同的展开式，即(26.9)和 (26.10)式. 我们记得，宏观电场的幅度 E_α 由(31.14)式给出. 把 (26.10)式代入(31.14)式，可得下面的宏观电场展开式：

$$E_\alpha=E^{(0)}_\alpha+\mathrm{i}\varepsilon E^{(1)}_\alpha+\frac{1}{2}\varepsilon^2 E^{(2)}_\alpha+\cdots, \tag{31.27}$$

这里

$$E_\alpha^{(i)}=-\frac{4\pi}{v_a}\left(\frac{y_\alpha}{|\mathbf{y}|}\right)\sum_\beta\left(\frac{y_\beta}{|\mathbf{y}|}\right)\times\sum_{k'}\frac{e_{k'}}{\sqrt{m_{k'}}}w_\beta^{(i)}\left(k'\middle|\begin{matrix}\mathbf{y}\\j\end{matrix}\right)\quad(i=0,1,2,\cdots).\tag{31.28}$$

在晶格波动方程(31.19)中,利用展开式(31.20),(26.9),(26.10)和(31.27),我们获得如下各个级次的微扰方程:

$$\sum_{k',\beta}\bar{C}_{\alpha\beta}^{(0)}(kk')w_\beta^{(0)}\left(k'\middle|\begin{matrix}\mathbf{y}\\j\end{matrix}\right)=\frac{e_k}{\sqrt{m_k}}E_\alpha^{(0)},\tag{31.29}$$

$$\sum_{k',\beta}\bar{C}_{\alpha\beta}^{(0)}(kk')w_\beta^{(1)}\left(k'\middle|\begin{matrix}\mathbf{y}\\j\end{matrix}\right)=-\sum_{k',\beta,\gamma}\bar{C}_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(kk')y_\gamma w_\beta^{(0)}\left(k'\middle|\begin{matrix}\mathbf{y}\\j\end{matrix}\right)+\frac{e_k}{\sqrt{m_k}}E_\alpha^{(1)},\tag{31.30}$$

$$\begin{aligned}\sum_{k',\beta}\bar{C}_{\alpha\beta}^{(0)}(kk')w_\beta^{(2)}\left(k'\middle|\begin{matrix}\mathbf{y}\\j\end{matrix}\right)=&-\sum_{k',\beta,\gamma,\lambda}\bar{C}_{\alpha\beta,\gamma\lambda}^{(2)}(kk')y_\gamma y_\lambda w_\beta^{(0)}\left(k'\middle|\begin{matrix}\mathbf{y}\\j\end{matrix}\right)\\&+2\sum_{k',\beta,\gamma}\bar{C}_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(kk')y_\gamma w_\beta^{(1)}\left(k'\middle|\begin{matrix}\mathbf{y}\\j\end{matrix}\right)\\&+\frac{e_k}{\sqrt{m_k}}E_\alpha^{(2)}+2\left[\omega^{(1)}\begin{pmatrix}\mathbf{y}\\j\end{pmatrix}\right]^2w_\alpha^{(0)}\left(k\middle|\begin{matrix}\mathbf{y}\\j\end{matrix}\right).\end{aligned}\tag{31.31}$$

零级方程(31.29)的非平庸解具有和第26节中相同的形式,即

$$w_\beta^{(0)}\left(k'\middle|\begin{matrix}\mathbf{y}\\j\end{matrix}\right)=\sqrt{m_{k'}}\,u_\beta(j).\tag{31.32}$$

(31.32)式是(31.29)式的一个解,首先因为关系式(26.6)对 $\bar{C}_{\alpha\beta}^{(0)}(kk')$ 也是正确的,其次

$$E_\alpha^{(0)}=-\frac{4\pi}{v_a}\left(\frac{y_\alpha}{|\mathbf{y}|}\right)\left[\sum_\beta\left(\frac{y_\beta}{|\mathbf{y}|}\right)u_\beta(j)\right]\sum_{k'}e_{k'}=0.\tag{31.33}$$

当把(31.32)式代入(31.30)式时,一级方程变为

$$\sum_{k',\beta}\bar{C}_{\alpha\beta}^{(0)}(kk')w_\beta^{(1)}\left(k'\middle|\begin{matrix}\mathbf{y}\\j\end{matrix}\right)=-\sum_{k',\beta,\gamma}\sqrt{m_{k'}}\,\bar{C}_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(kk')y_\gamma u_\beta(j)+\frac{e_k}{\sqrt{m_k}}E_\alpha^{(1)},\tag{31.34}$$

且不管关系式(31.28),把 $E_\alpha^{(1)}$ 看做是独立量是方便的.这样一来,只有明显地出现在方程中的 $w_\beta^{(1)}\left(k'\middle|\begin{matrix}\mathbf{y}\\j\end{matrix}\right)$ 才被认为是未知数.因此,在(31.34)右边的表达式是非齐次部分.因为(26.8)式对 $\bar{C}_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(kk')$ 也是正确的,所以我们看到,完全像在第26节中那样,一级方程的有解条件也同样成立,也就是说,非齐次部分乘以 $\sqrt{m_k}$,并对 k

求和后恒等于零(依赖于 $E_{\alpha}^{(1)}$ 的附加项不影响这个结论,因为由于元胞的电中性,当将其乘以 $\sqrt{m_k}$并对 k 求和时,它等于零).

让我们把(31.34)式同非离子晶格情形中相应的方程(26.18)进行比较.除了前一个方程中含 $E_{\alpha}^{(1)}$ 的项以外,在(31.34)和(26.18)式中各项都完全彼此对应,并可用相同的方式加以解释.因此,除了因子 $1/\sqrt{m_k}$之外,(31.34)式右边的第一项是由零级波引起的外应变在 k 粒子上所施加的力;左边项是由感生内应变引起的对抗力,在微扰法中这种内应变由第一级波所描述.当考虑到依赖于 $E_{\alpha}^{(1)}$ 的附加项时,我们看到,(31.34)式描述的是在均匀应变状态下(同时有外应变和内应变)并同时经受一个电场时,在一个体积元内各力的平衡.要说明的一点是,不是整个库仑相互作用对于应变产生的力都有贡献,只有上节讨论的相应于内场的那部分库仑作用才对其有贡献.尽管 $E_{\alpha}^{(1)}$ 可用 $w_{\beta}^{(1)}\left(k'\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\j\end{matrix}\right)$表示,但含 $E_{\alpha}^{(1)}$ 的项却不能像方程的左边项那样解释为由内应变产生的力.因为 $w_{\beta}^{(1)}\left(k'\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\j\end{matrix}\right)$的系数此时依赖于 $\boldsymbol{y}$,使得这种解释毫无意义.

形式上我们用与第 26 节中相同的方式来表示(31.34)式的解,也就是说,建立一个矩阵 $\Gamma_{\alpha\beta}(kk')$,使之满足关系式

$$
\begin{gathered}
\Gamma_{\alpha\beta}(kk') = 0, \quad \text{如果 } k \text{ 或 } k' \text{ 至少有一个为零};\\
\sum_{k',\beta}\Gamma_{\alpha\beta}(kk')\overline{C}_{\beta\gamma}^{(0)}(k'k'') = \delta_{\alpha\gamma}\delta_{kk''} = \sum_{k',\beta}\overline{C}_{\alpha\beta}^{(0)}(kk')\Gamma_{\beta\gamma}(k'k'')\\
(k,k',k''=1,2,3,\cdots,n-1).
\end{gathered}
\tag{31.35}
$$

利用这些关系式,可以写出

$$
\begin{aligned}
w_{\alpha}^{(1)}\left(k\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\j\end{matrix}\right) = &-\sum_{k',\mu}\Gamma_{\alpha\mu}(kk')\sum_{k'',\beta,\gamma}\sqrt{m_{k''}}\,\overline{C}_{\mu\beta,\gamma}^{(1)}(k'k'')y_{\gamma}u_{\beta}(j)\\
&+\sum_{k',\beta}\Gamma_{\alpha\beta}(kk')\frac{e_{k'}}{\sqrt{m_{k'}}}E_{\beta}^{(1)}.
\end{aligned}
\tag{31.36}
$$

当二级方程(31.31)的非齐次部分乘以 $\sqrt{m_k}$,并对 k 求和时,由于元胞净电荷等于零的条件,使包含 $E_{\alpha}^{(2)}$ 的项消失.当利用零级和一级解的表达式(31.32)和(31.36)时,我们发现,有解的条件可以写出如下:

$$
\begin{aligned}
&\left(\frac{\sum_{k}m_k}{v_a}\right)\left[\omega^{(1)}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}\right]^2 u_{\alpha}(j)\\
&\quad = 4\pi^2\sum_{\beta}\sum_{\gamma,\lambda}\{[\alpha\beta,\gamma\lambda]+(\alpha\gamma,\beta\lambda)\}y_{\gamma}y_{\lambda}u_{\beta}(j)\\
&\quad\quad -2\pi\sum_{\beta}\Big\{\sum_{\gamma}[\beta,\alpha\gamma]y_{\gamma}\Big\}E_{\beta}^{(1)},
\end{aligned}
\tag{31.37}
$$

这里的方括号定义为

$$[\alpha\beta,\gamma\lambda]=\frac{1}{8\pi^2 v_a}\sum_{k,k'}(m_k m_{k'})^{\frac{1}{2}}\overline{C}^{(2)}_{\alpha\beta,\gamma\lambda}(kk'), \tag{31.38}$$

$$(\alpha\gamma,\beta\lambda)=\frac{-1}{4\pi^2 v_a}\sum_{k,k'}\sum_{\mu,\nu}\Gamma_{\mu\nu}(kk')\left(\sum_{k''}\overline{C}^{(1)}_{\mu\alpha,\gamma}(kk'')\sqrt{m_{k''}}\right)$$
$$\times\left(\sum_{k'''}\overline{C}^{(1)}_{\nu\beta,\lambda}(kk''')\sqrt{m_{k'''}}\right), \tag{31.39}$$

$$[\beta,\alpha\gamma]=\frac{1}{2\pi v_a}\sum_{k,k',\mu}\sqrt{m_k}\,\overline{C}^{(1)}_{\alpha\mu,\gamma}(kk')\left[\sum_{k''}\Gamma_{\mu\beta}(k'k'')\frac{e_{k''}}{\sqrt{m_{k''}}}\right]. \tag{31.40}$$

利用和第 26 节中完全相同的论证，可求得

$$[\alpha\beta,\gamma\lambda]=[\beta\alpha,\gamma\lambda]=[\alpha\beta,\lambda\gamma], \tag{31.41}$$

$$(\alpha\gamma,\beta\lambda)=(\gamma\alpha,\beta\lambda)=(\beta\lambda,\alpha\gamma). \tag{31.42}$$

而且由(26.7)式得到

$$[\beta,\alpha\gamma]=[\beta,\gamma\alpha]. \tag{31.43}$$

32 弹性常数、压电常数和介电张量

从第 25 节给出的讨论中得出，如果我们未明确地考虑特别的对称性质，我们就必须普遍地把离子晶体看做是压电性的. 在宏观理论中，为了获得适用于离子晶体的运动方程，我们就必须使用(25.3)和(25.4)式，而不是胡克定律. 让我们用张量形式写出这些方程如下：

$$S_{\alpha\gamma}=\sum_{\beta}c_{\alpha\gamma,\beta\lambda}s_{\beta\lambda}-\sum_{\beta}e_{\beta,\alpha\gamma}E_{\beta}\quad(e_{\beta,\alpha\gamma}=e_{\beta,\gamma\alpha}), \tag{32.1}$$

$$P_{\alpha}=\sum_{\beta,\gamma}e_{\alpha,\beta\gamma}s_{\beta\gamma}+\sum_{\beta}a_{\alpha\beta}E_{\beta}, \tag{32.2}$$

除了指数的写法以外，这里的系数与用沃伊特标记中的系数相同. 利用(32.1)式，我们有

$$\rho\ddot{u}_{\alpha}=\sum_{\gamma}\frac{\partial S_{\alpha\gamma}}{\partial x_{\gamma}}=\sum_{\beta,\gamma}c_{\alpha\gamma,\beta\lambda}\frac{\partial^2 u_{\beta}}{\partial x_{\gamma}\partial x_{\lambda}}-\sum_{\beta,\gamma}e_{\beta,\alpha\gamma}\frac{\partial E_{\beta}}{\partial x_{\alpha}}. \tag{32.3}$$

在压电晶体中弹性波

$$u_{\alpha}(\boldsymbol{x},t)=\bar{u}_{\alpha}\exp\{2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}-i\omega t\} \tag{32.4}$$

与一个电场

$$E_{\alpha}=\overline{E}_{\alpha}\exp\{2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}-i\omega t\} \tag{32.5}$$

相关联. 把(32.4)和(32.5)式代入由(32.3)式给出的运动方程，我们得到

$$\rho\omega^2\bar{u}_{\alpha}=4\pi^2\sum_{\beta}\left(\sum_{\gamma\lambda}c_{\alpha\gamma,\beta\lambda}y_{\gamma}y_{\lambda}\right)\bar{u}_{\beta}+2\pi i\sum_{\beta}\left(\sum_{\gamma}e_{\beta,\alpha\gamma}y_{\gamma}\right)\overline{E}_{\beta}. \tag{32.6}$$

如果我们令微扰方法中的形式参数 $\varepsilon=1$,那么在声学晶格振动中粒子位移和宏观电场被分别表示为

$$u_\alpha\binom{l}{k}=\frac{1}{\sqrt{m_k}}w_\alpha\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\j\end{matrix}\right.\right)\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}\binom{l}{k}-\mathrm{i}\omega\binom{\boldsymbol{y}}{j}t}$$

$$=\frac{1}{\sqrt{m_k}}\left(w_\alpha^{(0)}\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\j\end{matrix}\right.\right)+\mathrm{i}w_\alpha^{(1)}\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\j\end{matrix}\right.\right)+\cdots\right)\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}\binom{l}{k}-\mathrm{i}\omega\binom{\boldsymbol{y}}{j}t},\tag{32.7}$$

$$E_\alpha(\boldsymbol{x},t)=(E_\alpha^{(0)}+\mathrm{i}E_\alpha^{(1)}+\cdots)\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}-\mathrm{i}\omega\binom{\boldsymbol{y}}{j}t}.\tag{32.8}$$

在每种情况,宏观理论中的物理量都与晶格理论中最低级次的非零项相比较.因此,弹性位移(32.4)式将同(32.7)式的零级项相比较;而电场(32.5)式必须同(32.8)式中的一级项相比较,因为零级项等于零(见(31.33)式).换言之,在(32.6)式中的 $\bar{u}_\alpha$ 和 $\bar{E}_\alpha$ 要与(31.37)式中的 $u_\alpha(j)$ 和 $\mathrm{i}E_\alpha^{(1)}$ 相等.我们看到,如果

$$\sum_{\gamma,\lambda}c_{\alpha\gamma,\beta\lambda}y_\gamma y_\lambda\equiv\sum_{\gamma,\lambda}[\alpha\beta,\gamma\lambda]y_\gamma y_\lambda+\sum_{\gamma,\lambda}(\alpha\gamma,\beta\lambda)y_\gamma y_\lambda,\tag{32.9}$$

$$\sum_\gamma e_{\beta,\alpha\gamma}y_\gamma\equiv\sum_\gamma[\beta,\alpha\gamma]y_\gamma,\tag{32.10}$$

这些方程就变成恒等式.正如非离子晶体情形中相应的括号那样,(32.9)式中的括号满足相同的对称关系式(31.41)和(31.42),把第 27 节和第 28 节中同样的论述应用于(32.9)式,我们得到

$$c_{\alpha\gamma,\beta\lambda}=[\alpha\beta,\gamma\lambda]+[\beta\gamma,\alpha\lambda]-[\beta\lambda,\alpha\gamma]+(\alpha\gamma,\beta\lambda),\tag{32.11}$$

这里应记住,式中括号不同于非离子晶体情况,要用上面加横线的修正系数代替原来的系数 $C_{\alpha\beta}^0(kk')$,$C_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(kk')$,$C_{\alpha\beta,\gamma\lambda}^{(2)}(kk')$.

因为 $e_{\beta,\alpha\gamma}$ 和$[\beta,\alpha\gamma]$对 α 和 γ 都是对称的,从(32.10)式我们得到一致的结果

$$e_{\beta,\alpha\gamma}=[\beta,\alpha\gamma].\tag{32.12}$$

与弹性波(32.4)式相关联的还有极化波

$$P_\alpha(\boldsymbol{x},t)=\bar{P}_\alpha\exp\{2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}-\mathrm{i}\omega t\}.\tag{32.13}$$

把(32.4),(32.5)和(32.13)式代入(32.2)式,导致下面的关系式:

$$\bar{P}_\alpha=2\pi\mathrm{i}\sum_\beta\Big(\sum_\gamma e_{\alpha,\beta\gamma}y_\gamma\Big)\bar{u}_\beta+\sum_\beta a_{\alpha\beta}\bar{E}_\beta.\tag{32.14}$$

在晶格波中介电极化强度由下式给出:

$$\frac{1}{v_a}\left\{\sum_k\frac{e_k}{\sqrt{m_k}}w_\alpha\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\j\end{matrix}\right.\right)\right\}\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}-\mathrm{i}\omega\binom{\boldsymbol{y}}{j}t}$$

$$=\frac{1}{v_a}\left\{u_\alpha(j)\sum_k e_k+\mathrm{i}\sum_k\frac{e_k}{\sqrt{m_k}}w_\alpha^{(1)}\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\j\end{matrix}\right.\right)+\cdots\right\}\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}-\mathrm{i}\omega\binom{\boldsymbol{y}}{j}t}.\tag{32.15}$$

显然,在(32.15)式中的零级项等于零;因此(32.14)式将与第一级项

$$\frac{\mathrm{i}}{v_a}\sum_k\frac{e_k}{\sqrt{m_k}}w_\alpha^{(1)}\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\j\end{matrix}\right.\right)=-\frac{\mathrm{i}}{v_a}\sum_\beta\left\{\sum_\gamma y_\gamma\left[\sum_{k,k'}\sum_\mu\frac{e_k}{\sqrt{m_k}}\Gamma_{\alpha\mu}(kk')\right.\right.$$

$$\times \sum_{k''} \sqrt{m_{k''}}\, \overline{C}^{(1)}_{\mu\beta,\gamma}(k'k'')\Bigg]\Bigg\} u_\beta(j) + \frac{\mathrm{i}}{v_a}\sum_\beta \Bigg\{ \sum_{k,k'} \frac{e_k e_{k'}}{(m_k m_{k'})^{\frac{1}{2}}} \Gamma_{\alpha\beta}(kk') \Bigg\} E^{(1)}_\beta \tag{32.16}$$

相比较，这里，我们曾用表达式(31.36)来表示第一级位移．把(32.14)和(32.16)式列成等式，并记住 $\bar{u}_\beta = u_\beta(j)$ 及 $\overline{E}_\beta = \mathrm{i}E^{(1)}_\beta$，我们求得

$$e_{\alpha,\beta\gamma} = \frac{-1}{2\pi v_a}\sum_{k,k'}\sum_\mu \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} \Gamma_{\alpha\mu}(kk') \sum_{k''} \sqrt{m_{k''}}\, \overline{C}^{(1)}_{\mu\beta,\gamma}(k'k''), \tag{32.17}$$

$$a_{\alpha\beta} = \frac{1}{v_a}\sum_{k,k'} \frac{e_k e_{k'}}{(m_k m_{k'})^{\frac{1}{2}}} \Gamma_{\alpha\beta}(kk'). \tag{32.18}$$

借助反对称关系(26.4)(它对 $\overline{C}^{(1)}_{\alpha\beta,\gamma}(kk')$ 也是正确的)，并利用 $\boldsymbol{\Gamma}$ 是对称矩阵的条件，我们容易看出，(32.17)式同先前的用于压电常数的表达式(32.12)是一致的(见(31.40)式)．

系数 $a_{\alpha\beta}$ 是介电极化率张量分量．利用(32.18)式，我们求得介电张量分量为

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + 4\pi a_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + \frac{4\pi}{v_a}\sum_{k,k'} \frac{e_k e_{k'}}{(m_k m_{k'})^{\frac{1}{2}}} \Gamma_{\alpha\beta}(kk'). \tag{32.19}$$

33　复杂晶格色散公式的唯象讨论

和弹性理论相反，让我们考虑本质上仅涉及内应变现象的宏观理论．对这样的现象，我们将假定，在介质中每一点上都可以这样定义能量密度 u，即它是同一点上宏观电场和位移 $\boldsymbol{u}(k)$(对 k 类粒子)的二次函数．(显然，为了使宏观处理是可能的，在微观尺度的范围内实际条件必须是均匀的；当我们谈到一个“点”时，我们是指宏观上一个很小的范围，但它仍然包含大量的晶格元胞．)于是，我们写出

$$u = \frac{1}{2}\sum_{k,k'}\sum_{\alpha,\beta} f\begin{pmatrix} kk' \\ \alpha\beta \end{pmatrix} u_\alpha(k) u_\beta(k') + \sum_{k,\alpha}\sum_\beta f\begin{pmatrix} k & \\ \alpha & \beta \end{pmatrix} u_\alpha(k) E_\beta - \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta} f(\alpha\beta) E_\alpha E_\beta, \tag{33.1}$$

这里

$$f\begin{pmatrix} kk' \\ \alpha\beta \end{pmatrix} = f\begin{pmatrix} k'k \\ \beta\alpha \end{pmatrix}, \quad f(\alpha\beta) = f(\beta\alpha). \tag{33.2}$$

引入粒子 k 的质量密度

$$\rho_k = \frac{m_k}{v_a}, \tag{33.3}$$

由(33.1)式我们可以写出运动方程如下：

$$\rho_k \ddot{u}_\alpha(k) = -\frac{\partial u}{\partial u_\alpha(k)}$$
$$= -\sum_{k'}\sum_{\beta} f\binom{kk'}{\alpha\beta} u_\beta(k') - \sum_{\beta} f\binom{k}{\alpha}\beta\Big) E_\beta. \quad (33.4)$$

而且,把能量密度对 $-\boldsymbol{E}$ 微分,我们得到单位体积的电矩(见第 18 节)或介电极化强度

$$P_\alpha = -\frac{\partial u}{\partial E_\alpha} = -\sum_k \sum_\beta f\left(\begin{matrix}k\\\beta\end{matrix}\,\alpha\right) u_\beta(k) + \sum_\beta f(\alpha\beta) E_\beta. \quad (33.5)$$

如果所有的位移矢量 $\boldsymbol{u}(k)$ 都增加相同的矢量 $\boldsymbol{s}$,内应变状态显然不受影响,随之得到

$$u = \frac{1}{2}\sum_{k,k'}\sum_{\alpha,\beta} f\binom{kk'}{\alpha\beta}(u_\alpha(k)+s_\alpha)(u_\beta(k')+s_\beta)$$
$$+\sum_k\sum_{\alpha,\beta} f\left(\begin{matrix}k\\\alpha\end{matrix}\,\beta\right)(u_\alpha(k)+s_\alpha)E_\beta - \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta} f(\alpha\beta)E_\alpha E_\beta \quad (33.6)$$

应该与 s 无关. 由 s 的线性项,我们得到条件

$$\sum_{k,k'}\sum_\beta f\binom{kk'}{\alpha\beta} u_\beta(k') + \sum_k\sum_\beta f\left(\begin{matrix}k\\\alpha\end{matrix}\,\beta\right)E_\beta = 0. \quad (33.7)$$

因为对任何 $\boldsymbol{u}(k)$ 和 $\boldsymbol{E}$ 值这个条件都正确,所以我们求得下面的系数关系式:

$$\sum_k f\binom{kk'}{\alpha\beta} = \sum_k f\binom{k'k}{\beta\alpha} = 0, \quad (33.8)$$

$$\sum_k f\left(\begin{matrix}k\\\alpha\end{matrix}\,\beta\right) = 0. \quad (33.9)$$

在(33.6)式中,s 的二次项没有导出另外的新关系式.

首先考虑不存在任何电场时(33.4)式的解. 引入新变量

$$\boldsymbol{w}(k) = \sqrt{\rho_k}\,\boldsymbol{u}(k) \quad (33.10)$$

代替位移 $\boldsymbol{u}(k)$ 是方便的. 此时方程(33.4)可以写为

$$\ddot{w}_\alpha(k) = -\sum_{k'}\sum_\beta g\binom{kk'}{\alpha\beta} w_\beta(k'), \quad (33.11)$$

这里的 g 系数被定义为

$$g\binom{kk'}{\alpha\beta} = \frac{1}{(\rho_k\rho_{k'})^{\frac{1}{2}}} f\binom{kk'}{\alpha\beta}. \quad (33.12)$$

在(33.11)式中代入周期解

$$w_\alpha(k) = e_\alpha(k)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t} \quad (33.13)$$

我们看到,量 $e_\alpha(k)$ 和频率 ω 必须满足方程

$$\omega^2 e_\alpha(k) = \sum_{k'}\sum_\beta g\binom{kk'}{\alpha\beta} e_\beta(k'). \quad (33.14)$$

这些方程具有我们熟悉的类型，我们曾几次遇到过它们；特别是，按照第 15 节中的讨论，这些方程允许有 $3n$ 个独立的解 $\omega_j, e_\alpha(k|j)$ $(j=1,2,\cdots,3n)$，它们都满足正交关系

$$\left.\begin{aligned}&\sum_k\sum_\alpha e_\alpha(k|j)e_\alpha(k|j')=\delta_{jj'};\\&\sum_j e_\alpha(k|j)e_\beta(k'|j)=\delta_{kk'}\delta_{\alpha\beta}.\end{aligned}\right\}\tag{33.15}$$

其中有三个解与其余的解不同，它们的频率 ω_j 等于零，我们将用 $j=1,2,3$ 来标志它们. 如果 $\boldsymbol{u}(1)$，$\boldsymbol{u}(2)$和 $\boldsymbol{u}(3)$是任意三个互相垂直的单位矢量，我们可以令

$$e_\alpha(k|j)=\sqrt{\rho_k}\,u_\alpha(j),\quad \omega_j=0,\ j=1,2,3.\tag{33.16}$$

利用关系式(33.8)，很容易证明，这些结果是(33.14)的解.

记得第 j 个解的位移 $\boldsymbol{u}(k)$由下式给出：

$$\frac{1}{\sqrt{\rho_k}}e_\alpha(k|j)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_j t},$$

则由(33.5)式可知，这个解同下面的介电极化强度：

$$\boldsymbol{M}(j)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_j t}\tag{33.17}$$

联系在一起，这里的幅度由下面给出：

$$M_\alpha(j)=-\sum_k\sum_\beta f\begin{pmatrix}k\\\beta\end{pmatrix}\alpha\Big)\frac{1}{\sqrt{\rho_k}}e_\beta(k|j).\tag{33.18}$$

由(33.9)和(33.16)式得到

$$\boldsymbol{M}(j)=\boldsymbol{0},\quad \text{对于 } j=1,2,3.\tag{33.19}$$

通过考虑周期电场

$$\boldsymbol{E}=\bar{\boldsymbol{E}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\tag{33.20}$$

的影响，将获得色散公式. 令晶格的强迫振动为

$$\boldsymbol{u}(k)=\frac{1}{\sqrt{\rho_k}}\boldsymbol{w}(k)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}.\tag{33.21}$$

把(33.20)和(33.21)式代入运动方程(33.4)，求得

$$\omega^2\varpi_\alpha(k)=\sum_{k'}\sum_\beta g\begin{pmatrix}kk'\\\alpha\beta\end{pmatrix}\varpi_\beta(k')+\frac{1}{\sqrt{\rho_k}}\sum_\beta f\begin{pmatrix}k\\\alpha\end{pmatrix}\beta\Big)\bar{E}_\beta.\tag{33.22}$$

因为 $3n$ 组 $e_\alpha(k|1),e_\alpha(k|2),\cdots,e_\alpha(k|3n)$是线性无关的，我们可以将量 $\varpi_\alpha(k)$表示如下：

$$\varpi_\alpha(k)=\sum_j a_j e_\alpha(k|j).\tag{33.23}$$

由于 $e_\alpha(k|j)$是(33.14)式相应于 $\omega=\omega_j$ 时的解，我们发现，当把(33.23)式代入时，方程(33.22)变为

$$\sum_j (\omega^2 - \omega_j^2) a_j e_\alpha(k|j) = \frac{1}{\sqrt{\rho_k}} \sum_\beta f\begin{pmatrix} k \\ \alpha & \beta \end{pmatrix} \bar{E}_\beta. \tag{33.24}$$

用 $e_\alpha(k|j')$ 乘(33.24)式，并对 k,α 求和，借助于正交关系(33.15)，得到下面的系数 a_j 值：

$$a_j = \frac{1}{\omega^2 - \omega_j^2} \sum_\beta \left\{ \sum_k \sum_\alpha e_\alpha(k|j) \frac{1}{\sqrt{\rho_k}} f\begin{pmatrix} k \\ \alpha & \beta \end{pmatrix} \right\} \bar{E}_\beta. \tag{33.25}$$

鉴于(33.18)式，也可以将上面的表达式写为

$$a_j = \frac{\boldsymbol{M}(j) \cdot \bar{\boldsymbol{E}}}{\omega_j^2 - \omega^2}. \tag{33.26}$$

把上面的解（由(33.21)，(33.23)和(33.26)式给出）和电场 (33.20)式代入(33.5)式，可以获得周期场感应的介电极化强度. 当采用(33.18)式时，我们发现，感生介电极化强度由下面表达式给出：

$$P_\alpha = \sum_\beta \left\{ \frac{M_\alpha(j) M_\beta(j)}{\omega_j^2 - \omega^2} + f(\alpha\beta) \right\} E_\beta. \tag{33.27}$$

在花括号中的表达式是介电极化率张量的$(\alpha\beta)$分量，由此获得介电张量

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + 4\pi \left\{ f(\alpha\beta) + \sum_j \frac{M_\alpha(j) M_\beta(j)}{\omega_j^2 - \omega^2} \right\}. \tag{33.28}$$

由(33.19)式得出，$j=1,2,3$ 项对这个公式没有任何贡献.

色散关系(33.28)依赖于系数 $f\begin{pmatrix} kk' \\ \alpha\beta \end{pmatrix}$，$f\begin{pmatrix} k \\ \alpha & \beta \end{pmatrix}$，$f(\alpha\beta)$. 考虑晶格的长波光学振动，把所得方程同我们将要在下一节推导的晶格理论中相应的方程作比较，就能够确定这些系数值. 对于长波光学振动，可写出其位移矢量

$$\boldsymbol{u}(k) = \frac{1}{\sqrt{\rho_k}} \boldsymbol{w}(k) e^{2\pi i \boldsymbol{y} \cdot \boldsymbol{x} - i\omega t}. \tag{33.29}$$

与振动相关的电场和介电极化强度由类似的表达式给出：

$$\boldsymbol{E} = \bar{\boldsymbol{E}} e^{2\pi i \boldsymbol{y} \cdot \boldsymbol{x} - i\omega t}, \tag{33.30}$$

$$\boldsymbol{P} = \boldsymbol{P} e^{2\pi i \boldsymbol{y} \cdot \boldsymbol{x} - i\omega t}. \tag{33.31}$$

把(33.29)，(33.30)，(33.31)式代入(33.4)和(33.5)式，我们获得以下结果：

$$\omega^2 \bar{w}_\alpha(k) = \sum_{k',\beta} g\begin{pmatrix} kk' \\ \alpha\beta \end{pmatrix} \bar{w}_\beta(k') + \frac{1}{\sqrt{\rho_k}} \sum_\beta f\begin{pmatrix} k \\ \alpha & \beta \end{pmatrix} \bar{E}_\beta, \tag{33.32}$$

$$\bar{P}_\alpha = -\sum_{k,\beta} f\begin{pmatrix} k \\ \beta & \alpha \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{\rho_k}} \bar{w}_\beta(k) + \sum_\beta f(\alpha\beta) \bar{E}_\beta. \tag{33.33}$$

其电场和介电极化强度由(30.8)式联系起来：

$$\bar{E}_\alpha = -4\pi \left(\frac{y_\alpha}{|\boldsymbol{y}|} \right) \sum_\beta \left(\frac{y_\beta}{|\boldsymbol{y}|} \right) \bar{P}_\beta. \tag{33.34}$$

在波长十分长的极限下，方程(33.32)，(33.33)，(33.34)完全决定了晶格的光学振动；但是，不像第7节中所讨论的特别情况(光学各向同性双原子晶体)，在一般情况下不能够给出明确的解．但是，有几个一般特点值得注意．把(33.34)式代入(33.33)式之后，可以利用量 $\overline{w}(k)$ 来表示 $\overline{P}_\alpha$ 如下：

$$\overline{P}_\alpha = -\sum_\gamma S(\alpha\gamma)\sum_{k,\beta} f\binom{k}{\beta}\gamma\frac{1}{\sqrt{\rho_k}}\overline{w}_\beta(k), \tag{33.35}$$

这里 $S(\alpha\gamma)$ 代表由下式：

$$\delta_{\alpha\beta} + 4\pi\sum_\gamma f(\alpha\gamma)\left(\frac{y_\gamma y_\beta}{|\boldsymbol{y}|^2}\right) \tag{33.36}$$

定义的 3×3 矩阵之逆矩阵的 $(\alpha\gamma)$ 分量．借助(33.34)和(33.35)式，可以从(33.32)式中消掉电场，得到

$$\omega^2\overline{w}_\alpha(k) = \sum_{k',\beta} g\binom{kk'}{\alpha\beta}\overline{w}_\beta(k') + \frac{4\pi}{\sqrt{\rho_k}}\left\{\sum_\mu f\binom{k}{\alpha}\mu\left(\frac{y_\mu}{|\boldsymbol{y}|}\right)\right\}$$
$$\times\left\{\sum_{k'}\sum_{\gamma,\beta}\left(\frac{y_\lambda}{|\boldsymbol{y}|}\right)S(\lambda\gamma)f\binom{k'}{\beta}\beta\frac{1}{\sqrt{\rho_{k'}}}\overline{w}_\beta(k')\right\}. \tag{33.37}$$

从(33.8)和(33.9)式中得出，方程(33.37)允许有三个独立的解，它们有与(33.16)式相同的形式．由于频率为零，这些解都不代表真正的动力学解．于是正像预料的那样，我们由(33.37)式获得 $3(n-1)$ 个振动解，它们代表着晶格振动的 $3(n-1)$ 个光学支的长波极限．

我们注意到方程(33.37)和(33.14)是完全不相同的，因此，在长波极限下晶格的光学振动一般达不到色散频率 ω_j．而且，因为(33.37)式右边的第二项依赖于 $\boldsymbol{y}/|\boldsymbol{y}|$，沿不同方向前进的光学振动其极限频率一般不相同．在长波光学振动中，每一个体积元都受到一个均匀的电场的作用，后者是由与波相关的介电极化强度产生的；在(33.37)式中的附加项计入了这个场的效应．但是，在某些特别情形，如第7节中考虑的双原子晶体，我们发现，长波光学振动或者是纵向的，或者是横向的；在后一种情形中，宏观场等于零，使得相应的频率等于其色散频率．

34　离子晶格中的长波光学振动(刚性离子模型)

在微扰方法中，由于频率展开中的零级项不再等于零，可以将光学振动与声学振动区别开来；我们必须用

$$\omega\binom{\varepsilon\boldsymbol{y}}{j} = \omega^{(0)}\binom{\boldsymbol{y}}{j} + \varepsilon\omega^{(1)}\binom{\boldsymbol{y}}{j} + \cdots \tag{34.1}$$

来代替以前对 $\omega\binom{\varepsilon\boldsymbol{y}}{j}$ 所用的展开式(26.9)．像以前那样，在基本方程(31.19)中用

ϵy 代替 y，并对方程中出现的各个量都采用适当的展开式，可以获得各个级次的微扰方程. 在现在的情况，我们主要对如何获得可与唯象理论相比较的方程感兴趣，以此作为一种手段，以便确定在色散公式(33.28)中的系数. 为了这个目的，我们只需要零级方程

$$\left[\omega^{(0)}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}\right]^2 w_\alpha^{(0)}\left(k\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\j\end{matrix}\right)=\sum_{k',\beta}\overline{C}_{\alpha\beta}^{(0)}(kk')w_\beta^{(0)}\left(k'\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\j\end{matrix}\right)-\frac{e_k}{\sqrt{m_k}}E_\alpha^{(0)}. \tag{34.2}$$

同晶格波相关的介电极化强度一般由下面的表达式给出：

$$\frac{1}{v_a}\left\{\sum_k \frac{e_k}{\sqrt{m_k}}w_\alpha\left(k\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\j\end{matrix}\right)\right\}e^{2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}-i\omega t}. \tag{34.3}$$

在微扰方法中其幅度因子用级数表示：

$$\boldsymbol{P}^{(0)}+i\epsilon\boldsymbol{P}^{(1)}+\cdots, \tag{34.4}$$

这里的展开式逐项地与 $w\left(k\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\j\end{matrix}\right)$ 展开式相对应，特别是

$$P_\alpha^{(0)}=\frac{1}{v_a}\sum_k \frac{e_k}{\sqrt{m_k}}w_\alpha^{(0)}\left(k\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\j\end{matrix}\right). \tag{34.5}$$

于是由(31.28)式给出的 $E_\alpha^{(0)}$ 的表达式也可以写成下面的形式：

$$E_\alpha^{(0)}=-4\pi\left(\frac{y_\alpha}{|\boldsymbol{y}|}\right)\sum_\beta\left(\frac{y_\beta}{|\boldsymbol{y}|}\right)P_\beta^{(0)}. \tag{34.6}$$

方程(34.2)，(34.5)和(34.6)可以直接同唯象理论的方程(33.32)，(33.33)和(33.34)相比较. 在宏观理论中的频率 ω 和幅度因子 $\overline{\boldsymbol{E}}$ 和 $\overline{\boldsymbol{P}}$ 要与微扰方法中相应的最低级次项 $\omega^{(0)}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}$，$\boldsymbol{E}^{(0)}$，$\boldsymbol{P}^{(0)}$ 恒等. 比较相应的粒子位移，即 $\varpi_\alpha(k)/\sqrt{\rho_k}$ 和

$$w_\alpha^{(0)}\left(k\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\j\end{matrix}\right)\Big/\sqrt{m_{k'}},$$

可以直接得到 $\varpi_\alpha(k)$ 和 $w_\alpha^{(0)}\left(k\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\j\end{matrix}\right)$ 之间的关系. 考虑到 $\rho_k=m_k/v_a$，于是我们必须令 $w_\alpha^{(0)}\left(k\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\j\end{matrix}\right)$ 和 $v_a^{1/2}\varpi_\alpha(k)$ 恒等. 记住在 $\omega,\boldsymbol{E},\overline{\boldsymbol{P}},v_a^{\frac{1}{2}}\varpi_\alpha(k)$ 和 $\omega^{(0)}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}$，$\boldsymbol{E}^{(0)}$，$\boldsymbol{P}^{(0)}$，$w_\alpha^{(0)}\left(k\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\j\end{matrix}\right)$ 之间的对应关系，我们看到，对于唯象理论中下面的系数值：

$$g\begin{pmatrix}kk'\\\alpha\beta\end{pmatrix}=\frac{v_a}{(m_km_{k'})^{\frac{1}{2}}}f\begin{pmatrix}kk'\\\alpha\beta\end{pmatrix}=\overline{C}_{\alpha\beta}^{(0)}(kk'), \tag{34.7}$$

$$f\begin{pmatrix}k\\\alpha\end{pmatrix}\beta=-\frac{e_k}{v_a}\delta_{\alpha\beta}, \tag{34.8}$$

$$f(\alpha\beta)=0, \tag{34.9}$$

唯象理论中的方程(33.32)，(33.33)和(33.34)就与(34.2)，(34.5)和(34.6)式相

同.只要我们假定离子是不可极化的,介电极化强度就完全由离子的位置所决定,于是(33.5)式右边的第二项就将恒等于零.因此,由于我们所作的刚性离子假设,(34.9)式仅表示一个特别的结果.

让我们考虑静态介电张量;在色散公式(33.28)中令 $\omega=0$,即可获得它:

$$\varepsilon_{\alpha\beta}(0)=\delta_{\alpha\beta}+4\pi\left\{f(\alpha\beta)+\sum_j\frac{M_\alpha(j)M_\beta(j)}{\omega_j^2}\right\}. \tag{34.10}$$

把(33.18)式代入该公式,利用(34.9)式,可得到

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\alpha\beta}(0)=&\delta_{\alpha\beta}+4\pi\sum_{k,k'}\sum_{\gamma,\lambda}f\begin{pmatrix}k\\ \gamma\ \alpha\end{pmatrix}f\begin{pmatrix}k'\\ \lambda\ \beta\end{pmatrix}\\&\times\frac{1}{(\rho_k\rho_{k'})^{\frac{1}{2}}}\left\{\sum_j\frac{e_\gamma(k|j)e_\lambda(k'|j)}{\omega_j^2}\right\}.\end{aligned} \tag{34.11}$$

我们记得 $e_\alpha(k''|j)$ 满足方程

$$\omega_j^2e_\alpha(k''|j)=\sum_{k'}g\begin{pmatrix}k''k'\\ \alpha\ \lambda\end{pmatrix}e_\lambda(k'|j). \tag{34.12}$$

用 ω_j^2 除(34.12)式之后,再用 $e_\gamma(k|j)$ 乘此方程,并对 j 求和;利用正交关系(33.15),可求得

$$\delta_{\gamma\alpha}\delta_{kk''}=\sum_{k',\lambda}g\begin{pmatrix}k''k'\\ \alpha\ \lambda\end{pmatrix}\left\{\sum_j\frac{e_\gamma(k|j)e_\lambda(k'|j)}{\omega_j^2}\right\}. \tag{34.13}$$

鉴于(34.7)式,利用在(31.35)式中引进的 $\boldsymbol{\Gamma}$ 矩阵,我们可以把(34.13)式写成下面形式:

$$\sum_j\frac{e_\gamma(k|j)e_\lambda(k'|j)}{\omega_j^2}=\sum_{k'',\alpha}\Gamma_{\lambda\alpha}(k'k'')\delta_{\gamma\alpha}\delta_{kk''}=\Gamma_{\lambda\gamma}(k'k). \tag{34.14}$$

利用这个表达式和由(34.8)式给出的 $f\begin{pmatrix}k\\ \alpha\ \beta\end{pmatrix}$ 值,我们发现,(34.11)式化为

$$\varepsilon_{\alpha\beta}(0)=\delta_{\alpha\beta}+\frac{4\pi}{v_a}\sum_{kk'}\frac{e_ke_{k'}}{(m_km_{k'})^{\frac{1}{2}}}\Gamma_{\alpha\beta}(kk'). \tag{34.15}$$

这个表达式与我们曾获得的和声学振动相关的介电张量(32.19)式相同.因为对于长波声学振动,频率趋于零,所以在处理声学振动时,所出现的正是静态介电张量.

35 可极化离子

像在第9节中那样,我们将假定,离子的电子极化等效于一个点偶极子,它正比于在离子中心的电场.

当考虑到电子极化时,按照(24.7)式通过直接计算系数 $C_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}y\\ k\,k'\end{pmatrix}$ 的库仑部分

来讨论晶格波动方程(24.10)不再是方便的.因为一个离子的位移使得邻近它的所有离子都受到极化,于是改变了它们之间的相互作用能(实际上是一个多体相互作用);因此,要获得系数 $\Phi^{C}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l l' \\ k k' \end{pmatrix}$ 的显式表达式是很困难的.

让我们考查一下(24.10)式右边的物理意义.显然,我们可以把(24.7)式表示为

$$C_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ k k' \end{pmatrix} = \frac{\mathrm{e}^{-2\pi i \boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(k)}}{(m_k m_{k'})^{\frac{1}{2}}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} 0 & l' \\ k & k' \end{pmatrix} \mathrm{e}^{2\pi i \boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}\left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \end{smallmatrix}\right)}. \tag{35.1}$$

把此表达式代入时,(24.10)式的右边变为

$$\frac{\mathrm{e}^{-2\pi i \boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(k)}}{\sqrt{m_k}} \left\{ -\sum_{l',k',\beta} \Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} 0 & l' \\ k & k' \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{m_{k'}}} w_\beta\left(k' \middle| \begin{matrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{matrix}\right) \mathrm{e}^{2\pi i \boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}\left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \end{smallmatrix}\right)} \right\}. \tag{35.2}$$

在花括号中的表达式显然是作用于粒子 $\begin{pmatrix} 0 \\ k \end{pmatrix}$ 上的力,而此时晶格中的粒子经受了下面的位移:

$$\boldsymbol{u}\begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{m_{k'}}} \boldsymbol{w}\left(k' \middle| \begin{matrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{matrix}\right) \mathrm{e}^{2\pi i \boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}\left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \end{smallmatrix}\right)}. \tag{35.3}$$

下面我们将确切地计算由离子间库仑相互作用所产生的那部分力.

位移(35.3)式在离子中感应出电子偶极矩,它们显示出与位移相同的相位关系.如果我们将感应偶极矩表示为

$$\boldsymbol{\mu}\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = \boldsymbol{\mu}\left(k \middle| \begin{matrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{matrix}\right) \mathrm{e}^{2\pi i \boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}\left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix}\right)}, \tag{35.4}$$

那么,该晶格中的库仑场和(30.24)式类型的偶极子晶格中的库仑场相同,并具有

$$\boldsymbol{p}(k') = \boldsymbol{\mu}\left(k' \middle| \begin{matrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{matrix}\right) + \frac{e_{k'}}{\sqrt{m_{k'}}} \boldsymbol{w}\left(k' \middle| \begin{matrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{matrix}\right), \tag{35.5}$$

这里右边第二项描述的是由离子电荷移动所产生的电偶极矩.晶格中的宏观电场由下式给出:

$$\boldsymbol{E}\mathrm{e}^{2\pi i \boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}}, \tag{35.6}$$

把(35.5)式代入(30.26)式可获得上式的电场幅度:

$$E_\alpha = -\frac{4\pi}{v_a}\left(\frac{y_\alpha}{|\boldsymbol{y}|}\right) \sum_{k',\beta} \left(\frac{y_\beta}{|\boldsymbol{y}|}\right) \times \left\{ \mu_\beta\left(k' \middle| \begin{matrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{matrix}\right) + \frac{e_{k'}}{\sqrt{m_{k'}}} w_\beta\left(k' \middle| \begin{matrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{matrix}\right) \right\}. \tag{35.7}$$

在离子 $\begin{pmatrix} 0 \\ k \end{pmatrix}$ 的中心其库仑场是下面两项之和:

(i) 在上述偶极子晶格中 $\boldsymbol{x}(k)$处的激发场

$$\left\{E_\alpha+\sum_{k',\beta}Q_{\alpha\beta}\binom{\boldsymbol{y}}{k\,k'}\left[\mu_\beta\left(k'\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\j\end{matrix}\right.\right)+\frac{e_{k'}}{\sqrt{m_{k'}}}w_\beta\left(k'\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\j\end{matrix}\right.\right)\right]\right\}e^{2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(k)},\tag{35.8}$$

把(35.5)式代入(30.30)式即可获得此式；

(ii) 由于$\binom{0}{k}$离子的位移，在该离子中心产生的电场变化

$$\boldsymbol{u}\binom{0}{k}=\frac{1}{\sqrt{m_k}}\boldsymbol{w}\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\j\end{matrix}\right.\right)e^{2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(k)}\quad(\text{见(35.3)式}).\tag{35.9}$$

很显然，这个场等于把所有其他离子移动$-\boldsymbol{u}\binom{0}{k}$之后在$\boldsymbol{x}(k)$产生的场. 因此，这个场也等于在 $\boldsymbol{x}(k)$点的激发场，此时所对应的偶极子晶格类型为(30.24)式，并具有

$$\left.\begin{aligned}&\boldsymbol{y}=\boldsymbol{0}\quad(\text{不要与(35.9)中的}\ \boldsymbol{y}\ \text{混淆});\\&\boldsymbol{p}(k')=-e_{k'}\boldsymbol{u}\binom{0}{k}\quad\text{对所有}\ k'.\end{aligned}\right\}\tag{35.10}$$

把(35.10)式代入(30.30)式，然后利用(35.9)式，我们得到

$$-\frac{1}{\sqrt{m_k}}e^{2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(k)}\sum_\beta w_\beta\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\j\end{matrix}\right.\right)\sum_{k'}e_{k'}Q_{\alpha\beta}\binom{\boldsymbol{0}}{k\,k'}.\tag{35.11}$$

(利用(30.26)式可立刻证明，此时在(30.30)式中代表宏观电场的项变为零.)

在$\binom{0}{k}$的中心，总的电场是(35.8)和(35.11)式之和，可以写成

$$\begin{aligned}&\left\{E_\alpha+\sum_{k',\beta}\left[Q_{\alpha\beta}\binom{\boldsymbol{y}}{k\,k'}e_{k'}-\delta_{kk'}\sum_{k''}Q_{\alpha\beta}\binom{\boldsymbol{0}}{k\,k''}e_{k''}\right]\right.\\&\left.\quad\times\frac{1}{\sqrt{m_{k'}}}w_\beta\left(k'\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\j\end{matrix}\right.\right)+\sum_{k',\beta}Q_{\alpha\beta}\binom{\boldsymbol{y}}{k\,k'}\mu_\beta\left(k'\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\j\end{matrix}\right.\right)\right\}e^{2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(k)}.\end{aligned}\tag{35.12}$$

按假定，离子$\binom{0}{k}$的电子偶极矩正比于电场(35.12)式. 因此我们可以写出

$$\begin{aligned}\mu_\alpha\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\j\end{matrix}\right.\right)=\alpha_k&\left\{E_\alpha+\sum_{k',\beta}\left[Q_{\alpha\beta}\binom{\boldsymbol{y}}{k\,k'}e_{k'}\right.\right.\\&\left.-\delta_{kk'}\sum_{k''}Q_{\alpha\beta}\binom{\boldsymbol{0}}{k\,k''}e_{k''}\right]\frac{1}{\sqrt{m_{k'}}}w_\beta\left(k'\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\j\end{matrix}\right.\right)\\&\left.+\sum_{k',\beta}Q_{\alpha\beta}\binom{\boldsymbol{y}}{k\,k'}\mu_\beta\left(k'\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\j\end{matrix}\right.\right)\right\},\end{aligned}\tag{35.13}$$

这里 α_k 是 k 类离子的电子极化率.

作用于粒子$\binom{0}{k}$上的力有两部分：

(i) 由电场(35.12)式施加到离子电荷 e_k 上的力，即

$$e_k\left\{E_\alpha+\sum_{k',\beta}\left[Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\kk'\end{pmatrix}e_{k'}-\delta_{kk'}\sum_{k''}Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{0}\\kk''\end{pmatrix}e_{k''}\right]\right.$$

$$\left.\times\frac{1}{\sqrt{m_{k'}}}w_\beta\left(k'\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\j\end{matrix}\right.\right)+\sum_{k',\beta}Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\kk'\end{pmatrix}\mu_\beta\left(k'\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\j\end{matrix}\right.\right)\right\}e^{2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(k)};\qquad(35.14)$$

(ii) 由所有其他离子的场施加到偶极子 $\boldsymbol{\mu}\begin{pmatrix}0\\k\end{pmatrix}$ 上的力.

因为偶极矩对于粒子位移是线性的，为了在简谐近似下计算这个力，我们可以认为所有离子都好像处于它们未发生位移的位置 $\boldsymbol{x}\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}$ 上. 让我们使偶极子经受一个虚位移 $\boldsymbol{u}$，并考虑其虚能量. 这个虚能量可以作为偶极子与 $\boldsymbol{x}(k)$ 处的场之间的相互作用能而被计算出来，而 $\boldsymbol{x}(k)$ 处的场是将所有其他离子位移 $-\boldsymbol{u}$ 后产生的. 利用 $\boldsymbol{y}=\boldsymbol{0}$ 和 $\boldsymbol{p}(k')=-e_{k'}\boldsymbol{u}$ 的(30.24)式类型的偶极子晶格，我们很容易求得下面的虚能量表达式：

$$\sum_\alpha\mu_\alpha\begin{pmatrix}0\\k\end{pmatrix}\sum_{k',\beta}Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{0}\\kk'\end{pmatrix}e_{k'}u_\beta.$$

作用在偶极子上的力(α 分量)如下：

$$-\sum_\beta\mu_\beta\begin{pmatrix}0\\k\end{pmatrix}\sum_{k'}Q_{\beta\alpha}\begin{pmatrix}\boldsymbol{0}\\kk'\end{pmatrix}e_{k'}=-\left\{\sum_{k',\beta}e_{k'}Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{0}\\kk'\end{pmatrix}\mu_\beta\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\j\end{matrix}\right.\right)\right\}e^{2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(k)},\qquad(35.15)$$

这里我们曾用(35.4)式代替 $\boldsymbol{\mu}\begin{pmatrix}0\\k\end{pmatrix}$，并利用了 $Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}0\\kk'\end{pmatrix}$ 相对 α，β 是对称的条件(见(30.32)式).

把(35.14)和(35.15)式相加，将结果乘以

$$-m_k^{-1/2}\exp\{-2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(k)\},$$

我们得到对(24.10)式右边的总库仑贡献(见(35.2)式). 在现在的情形下，晶格波动方程可以写为

$$\omega^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}w_\alpha\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\j\end{matrix}\right.\right)=\sum_{k',\beta}\left\{C^{\mathrm{N}}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\kk'\end{pmatrix}-\frac{1}{(m_km_{k'})^{\frac{1}{2}}}\left[e_ke_{k'}Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\kk'\end{pmatrix}\right.\right.$$

$$\left.\left.-\delta_{kk'}\sum_{k''}e_ke_{k''}Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{0}\\kk''\end{pmatrix}\right]\right\}w_\beta\left(k'\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\j\end{matrix}\right.\right)$$

$$-\frac{1}{\sqrt{m_k}}\sum_{k',\beta}\left\{e_kQ_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\kk'\end{pmatrix}\right.$$

$$\left.-\delta_{kk'}\sum_{k''}e_{k''}Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{0}\\kk''\end{pmatrix}\right\}\mu_\beta\left(k'\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\j\end{matrix}\right.\right)-\frac{e_k}{\sqrt{m_k}}E_\alpha.\qquad(35.16)$$

方程(35.13),(35.16),连同宏观电场表达式(35.7),为确定晶格振动提供了一套完整的关系式.

可以按照与以前完全相同的方式将微扰方法进一步扩展. 代替对 $\bar{C}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ k\,k' \end{pmatrix}$ 的展开,我们现在有展开式

$$C^{\mathrm{N}}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \varepsilon\boldsymbol{y} \\ k\,k' \end{pmatrix} = C^{\mathrm{N}}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \boldsymbol{0} \\ k\,k' \end{pmatrix} + \mathrm{i}\varepsilon\sum_{\gamma} C^{(1)\mathrm{N}}_{\alpha\beta,\gamma}(kk')y_\gamma + \cdots, \tag{35.17}$$

$$Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \varepsilon\boldsymbol{y} \\ k\,k' \end{pmatrix} = Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \boldsymbol{0} \\ k\,k' \end{pmatrix} + \mathrm{i}\varepsilon\sum_{\gamma} Q^{(1)}_{\alpha\beta,\gamma}(kk')y_\gamma + \cdots. \tag{35.18}$$

而且我们还必须引进电子极化强度的展开式

$$\boldsymbol{\mu}\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}\varepsilon\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right) = \boldsymbol{\mu}^{(0)}\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right) + \mathrm{i}\varepsilon\boldsymbol{\mu}^{(1)}\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right) + \cdots. \tag{35.19}$$

对于光学振动,我们看到,在零级近似下,(35.16)、(35.13)和(35.7)式导致了方程

$$\begin{aligned}
\left[\omega^{(0)}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}\right]^2 w^{(0)}_\alpha\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right) = {} & \sum_{k',\beta}\left\{C^{\mathrm{N}}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{0}\\ kk'\end{pmatrix} - \frac{1}{(m_k m_{k'})^{\frac{1}{2}}}\left[e_k e_{k'} Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{0}\\ kk'\end{pmatrix}\right.\right. \\
& \left.\left. - \delta_{kk'}\sum_{k''} e_k e_{k''} Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{0}\\ kk''\end{pmatrix}\right]\right\} w^{(0)}_\beta\left(k'\,\middle|\,\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right) - \frac{1}{\sqrt{m_k}}\sum_{k',\beta}\left\{e_k Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{0}\\ kk'\end{pmatrix}\right. \\
& \left. - \delta_{kk'}\sum_{k''} e_{k''} Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{0}\\ kk''\end{pmatrix}\right\}\mu^{(0)}_\beta\left(k'\,\middle|\,\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right) - \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} E^{(0)}_\alpha,
\end{aligned} \tag{35.20}$$

$$\begin{aligned}
\mu^{(0)}_\alpha\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right) = {} & \alpha_k\sum_{k',\beta} Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{0}\\ kk'\end{pmatrix}\mu^{(0)}_\beta\left(k'\,\middle|\,\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right) \\
& + \alpha_k\sum_{k',\beta}\left[Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{0}\\ kk'\end{pmatrix}e_{k'} - \delta_{kk'}\sum_{k''} Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{0}\\ kk''\end{pmatrix}e_{k''}\right] \\
& \times \frac{1}{\sqrt{m_{k'}}} w^{(0)}_\beta\left(k'\,\middle|\,\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right) + \alpha_k E^{(0)}_\alpha,
\end{aligned} \tag{35.21}$$

$$E^{(0)}_\alpha = -\frac{4\pi}{v_a}\left(\frac{y_\alpha}{|\boldsymbol{y}|}\right)\sum_{k',\beta}\left(\frac{y_\beta}{|\boldsymbol{y}|}\right)\left\{\mu^{(0)}_\beta\left(k'\,\middle|\,\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right) + \frac{e_{k'}}{\sqrt{m_{k'}}} w^{(0)}_\beta\left(k'\,\middle|\,\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right)\right\}. \tag{35.22}$$

将(35.21)式除以 α_k,引进由下式:

$$\frac{1}{\alpha_k}\delta_{\alpha\beta}\delta_{kk'} - Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{0}\\ kk'\end{pmatrix} \tag{35.23}$$

定义的 $3n\times 3n$ 矩阵的逆矩阵 $\boldsymbol{R}$,我们可以把(35.21)式改写成下面的形式:

$$\mu^{(0)}_\alpha\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right) = \sum_{k''',k'}\sum_{\beta,\gamma} R_{\alpha\gamma}(kk''')\left\{Q_{\gamma\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{0}\\ k'''k'\end{pmatrix}e_{k'}\right.$$

$$-\delta_{k''k'}\sum_{k''}Q_{\gamma\beta}\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ k'''k''\end{pmatrix}e_{k''}\Big\}\frac{1}{\sqrt{m_{k'}}}w_{\beta}^{(0)}\left(k'\Big|\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right)$$
$$+\sum_{\beta}\Big\{\sum_{k'}R_{\alpha\beta}(kk')\Big\}E_{\beta}^{(0)}. \qquad (35.24)$$

利用(35.24)式，我们从(35.20)式中消掉电子极化强度，得到

$$\left[\omega^{(0)}\begin{pmatrix}\mathbf{y}\\ j\end{pmatrix}\right]^2 w_{\alpha}^{(0)}\left(k\Big|\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right)$$
$$=\sum_{k',\beta}\Bigg\{C_{\alpha\beta}^{N}\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ kk'\end{pmatrix}-\frac{1}{(m_k m_{k'})^{\frac{1}{2}}}\left[e_k e_{k'}Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ kk'\end{pmatrix}-\delta_{kk'}\sum_{k''}e_k e_{k''}Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ kk''\end{pmatrix}\right]$$
$$-\frac{1}{(m_k m_{k'})^{\frac{1}{2}}}\sum_{k_1,k_2}\sum_{\gamma,\lambda}\left[e_k Q_{\alpha\gamma}\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ kk_1\end{pmatrix}-\delta_{kk_1}\sum_{k''}e_{k''}Q_{\alpha\gamma}\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ kk''\end{pmatrix}\right]$$
$$\times R_{\gamma\lambda}(k_1k_2)\left[Q_{\lambda\beta}\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ k_2k'\end{pmatrix}e_{k'}-\delta_{k_2k'}\sum_{k''}e_{k''}Q_{\lambda\beta}\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ k_2k''\end{pmatrix}\right]\Bigg\}w_{\beta}^{(0)}\left(k'\Big|\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right)$$
$$+\sum_{\beta}\Bigg\{-\frac{e_k}{\sqrt{m_k}}\delta_{\alpha\beta}-\frac{1}{\sqrt{m_k}}\sum_{k_1\gamma}\left[e_k Q_{\alpha\gamma}\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ kk_1\end{pmatrix}-\delta_{kk_1}\sum_{k''}e_{k''}Q_{\alpha\gamma}\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ kk''\end{pmatrix}\right]$$
$$\times\sum_{k'}R_{\gamma\beta}(k_1k')\Bigg\}E_{\beta}^{(0)}. \qquad (35.25)$$

这个表达式可以直接同唯象理论中的方程(33.32)相比较.

介电极化强度的零级幅度为

$$P_{\alpha}^{(0)}=\frac{1}{v_a}\sum_{k}\left\{\mu_{\alpha}^{(0)}\left(k\Big|\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right)+\frac{e_k}{\sqrt{m_k}}w_{\alpha}^{(0)}\left(k\Big|\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right)\right\}$$
$$=\frac{1}{v_a}\sum_{k',\beta}\Bigg\{\sum_{k'''}\sum_{\gamma}\Big[\sum_{k}R_{\alpha\gamma}(kk''')\Big]$$
$$\times\left[Q_{\gamma\beta}\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ k'''k'\end{pmatrix}e_{k'}-\delta_{k''k'}\sum_{k''}Q_{\gamma\beta}\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ k'''k''\end{pmatrix}e_{k''}\right]$$
$$\times\frac{1}{\sqrt{m_{k'}}}+\frac{e_{k'}}{\sqrt{m_{k'}}}\delta_{\alpha\beta}\Bigg\}w_{\beta}^{(0)}\left(k'\Big|\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right)$$
$$+\frac{1}{v_a}\sum_{\beta}\Big\{\sum_{k,k'}R_{\alpha\beta}(kk')\Big\}E_{\beta}^{(0)}. \qquad (35.26)$$

关系式(35.22)可改写为

$$E_{\alpha}^{(0)}=-4\pi\left(\frac{y_\alpha}{|\mathbf{y}|}\right)\sum_{\beta}\left(\frac{y_\beta}{|\mathbf{y}|}\right)P_{\beta}^{(0)}. \qquad (35.27)$$

(35.26)和(35.27)式可以分别同唯象理论中的(33.33)和(33.34)式相比较.

我们记得，$\omega^{(0)}\begin{pmatrix}\mathbf{y}\\ j\end{pmatrix}$，$\boldsymbol{E}^{(0)}$，$\boldsymbol{P}^{(0)}$，$w_{\alpha}^{(0)}\left(k\Big|\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right)$要分别与唯象理论中的$\omega$，$\bar{\boldsymbol{E}}$，$\bar{\boldsymbol{P}}$，

$v_a^{\frac{1}{2}}\overline{w}_\alpha(k)$恒等．因此，如果

$$g\begin{pmatrix}kk'\\ \alpha\beta\end{pmatrix}=C_{\alpha\beta}^{N}\begin{pmatrix}0\\ kk'\end{pmatrix}-\frac{1}{(m_k m_{k'})}$$
$$\times\left[e_k e_{k'}Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}0\\ kk'\end{pmatrix}-\delta_{kk'}\sum_{k''}e_k e_{k''}Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}0\\ kk''\end{pmatrix}\right]$$
$$-\frac{1}{(m_k m_{k'})^{\frac{1}{2}}}\sum_{k_1 k_2}\sum_{\gamma}\left[e_k Q_{\alpha\gamma}\begin{pmatrix}0\\ kk_1\end{pmatrix}\right.$$
$$\left.-\delta_{kk_1}\sum_{k''}e_{k''}Q_{\alpha\gamma}\begin{pmatrix}0\\ kk''\end{pmatrix}\right]R_{\gamma\lambda}(k_1 k_2)$$
$$\times\left[Q_{\lambda\beta}\begin{pmatrix}0\\ k_2 k'\end{pmatrix}e_{k'}-\delta_{k_2 k'}\sum_{k''}e_{k''}Q_{\lambda\beta}\begin{pmatrix}0\\ k_2 k''\end{pmatrix}\right],\tag{35.28}$$

$$f\begin{pmatrix}k\\ \alpha\end{pmatrix}\beta)=-\frac{1}{v_a}\left\{e_k\delta_{\alpha\beta}+\sum_{k_1\gamma}\left[e_k Q_{\alpha\gamma}\begin{pmatrix}0\\ kk_1\end{pmatrix}\right.\right.$$
$$\left.\left.-\delta_{kk_1}\sum_{k''}e_{k''}Q_{\alpha\gamma}\begin{pmatrix}0\\ kk''\end{pmatrix}\right]\left[\sum_{k'}R_{\gamma\beta}(k_1 k')\right]\right\},\tag{35.29}$$

则(35.25)和(33.32)式变为恒等．另一方面，为了使(35.26)式与相应的方程(33.33)恒等，必须有

$$f\begin{pmatrix}k\\ \beta\end{pmatrix}\alpha)=-\frac{1}{v_a}\left\{\sum_{k_1}\sum_{\gamma}\left[\sum_{k'}R_{\alpha\gamma}(k'k_1)\right]\left[Q_{\gamma\beta}\begin{pmatrix}0\\ k_1 k\end{pmatrix}e_k-\delta_{k_1 k}\right.\right.$$
$$\left.\left.\times\sum_{k''}e_{k''}Q_{\gamma\beta}\begin{pmatrix}0\\ k_1 k''\end{pmatrix}\right]+e_k\delta_{\alpha\beta}\right\},\tag{35.30}$$

$$f(\alpha\beta)=\frac{1}{v_a}\sum_{k,k'}R_{\alpha\beta}(kk').\tag{35.31}$$

(30.33)式表明 $Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}0\\ kk'\end{pmatrix}$是实数；因此，从(30.32)和(30.34)式得出，$Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}0\\ kk'\end{pmatrix}$对$\alpha,\beta$和$k,k'$都是对称的．这同时证明，(35.23)式的逆矩阵 $\boldsymbol{R}$ 是一个对称矩阵．记住这些事实就容易看出，(35.30)和(35.29)式是完全等价的．而且很明显，上面的表达式满足唯象理论中的普遍关系式(33.8)和(33.9)．

在微扰计算过程的每一阶段，沿用同样的方法去处理基本方程(35.13)和(35.16)，可以毫无困难地对长波声学振动进行微扰处理．但是，所涉及的公式相当冗长，我们这里将不考虑其细节．

我们曾假定，离子的极化率可以用一个标量 α_k(各向同性)来表示．注意如果离子的极化率是一个张量(各向异性)，上面的公式仍可应用，只需要用 k 离子的极化率张量之逆来代替(35.23)式第一项中的因子 $\delta_{\alpha\beta}/\alpha_k$，同时要相应地重新定义矩阵 $\boldsymbol{R}$．

第六章　自　由　能

36　有限应变的表述

考虑完整晶格中任意两个格点$\binom{l}{k}$和$\binom{l'}{k'}$. 取矢量

$$\boldsymbol{x}\binom{l}{k}-\boldsymbol{x}\binom{l'}{k'}=\sum_{\mu}\boldsymbol{a}_{\mu}\{(l^{\mu}+\lambda^{\mu}(k))-(l'^{\mu}+\lambda^{\mu}(k'))\}$$

与其本身的标量积，求得两点间距离平方如下（见(22.13)式）：

$$\sum_{\mu\nu}g_{\mu\nu}\{(l^{\mu}-l'^{\mu})+[\lambda^{\mu}(k)-\lambda^{\mu}(k')]\}$$
$$\times\{(l^{\nu}-l'^{\nu})+[\lambda^{\nu}(k)-\lambda^{\nu}(k')]\}. \tag{36.1}$$

于是任意两个格点间的距离完全由下面的参数决定：

$$g_{\mu\nu}=g_{\nu\mu}\quad\text{（度规系数）}, \tag{36.2}$$

$$\lambda^{1}(k),\lambda^{2}(k),\lambda^{3}(k)\quad(\boldsymbol{x}(k)\text{ 的抗变分量}). \tag{36.3}$$

换言之，一个完整晶格的几何结构完全可以用上面的参数来说明.

让我们考虑一个任意晶格，利用上标来描述基矢量 $\boldsymbol{a}_{\mu}$ 的笛卡儿分量：$\boldsymbol{a}_{\mu}=(a_{\mu}^{1},a_{\mu}^{2},a_{\mu}^{3})$. 现在使晶格承受一个外应变，此时格点位移如下：

$$u_{\alpha}\binom{l}{k}=\sum_{\beta}u_{\alpha\beta}x_{\beta}\binom{l}{k}. \tag{36.4}$$

这个形变与基矢量从 $\boldsymbol{a}_{\mu}$ 变为 $\breve{\boldsymbol{a}}_{\mu}$ 等效，后者被定义为

$$\breve{a}_{\mu}^{\alpha}=a_{\mu}^{\alpha}+\sum_{\beta}u_{\alpha\beta}a_{\mu}^{\beta}. \tag{36.5}$$

相应于新的基矢量 $\breve{\boldsymbol{a}}_{\mu}$，格点$\binom{l}{k}$具有位置矢量

$$\breve{\boldsymbol{x}}\binom{l}{k}=\sum_{\mu}(l^{\mu}+\lambda^{\mu}(k))\breve{\boldsymbol{a}}_{\mu}, \tag{36.6}$$

这意味着$\binom{l}{k}$发生了位移

$$\breve{x}_{\alpha}\binom{l}{k}-x_{\alpha}\binom{l}{k}=\sum_{\mu}(l^{\mu}+\lambda^{\mu}(k))(\breve{a}_{\mu}^{\alpha}-a_{\mu}^{\alpha})$$
$$=\sum_{\beta\mu}u_{\alpha\beta}(l^{\mu}+\lambda^{\mu}(k))a_{\mu}^{\beta}=\sum_{\beta}u_{\alpha\beta}x_{\beta}\binom{l}{k}, \tag{36.7}$$

这与(36.4)式一致.换言之,在外应变中 $x(k)$ 的抗变分量 $\lambda^{\mu}(k)$ 未受扰动;而且,因为晶格结构一般仅依赖于这些参数和度规系数,所以利用度规系数的变化完全可以描述外应变.利用(36.5)式,我们求得形变晶格的度规系数如下:

$$\begin{aligned}\breve{g}_{\mu\nu} &= \breve{\boldsymbol{a}}_{\mu}\cdot\breve{\boldsymbol{a}}_{\nu}\\ &= \sum_{\alpha}\Big(a_{\mu}^{\alpha}+\sum_{\gamma}u_{\alpha\gamma}a_{\mu}^{\gamma}\Big)\Big(a_{\nu}^{\alpha}+\sum_{\lambda}u_{\alpha\lambda}a_{\nu}^{\lambda}\Big).\end{aligned}\tag{36.8}$$

从(36.8)式中减去原来的度规系数

$$g_{\mu\nu} = \sum_{\alpha}a_{\mu}^{\alpha}a_{\nu}^{\alpha},$$

把求和指数适当地重标之后,得到

$$\begin{aligned}\Delta g_{\mu\nu} &= \breve{g}_{\mu\nu}-g_{\mu\nu}\\ &= \sum_{\alpha\beta}a_{\mu}^{\alpha}\Big(u_{\alpha\beta}+u_{\beta\alpha}+\sum_{\gamma}u_{\gamma\alpha}u_{\gamma\beta}\Big)a_{\nu}^{\beta}.\end{aligned}\tag{36.9}$$

因此,应变仅仅通过下式与参数 $u_{\alpha\beta}$ 相联系:

$$\bar{u}_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\Big\{u_{\alpha\beta}+u_{\beta\alpha}+\sum_{\gamma}u_{\gamma\alpha}u_{\gamma\beta}\Big\} = \bar{u}_{\beta\alpha},\tag{36.10}$$

这个表达式就可以用来说明外应变.按定义这两个参数对两个指数都是对称的;总共有 6 个这种类型的独立参数.

$u_{\alpha\beta}$,$\bar{u}_{\alpha\beta}$ 和基矢 $\boldsymbol{a}_{\mu}$,$\breve{\boldsymbol{a}}_{\mu}$ 的分量 a_{μ}^{α},$\breve{a}_{\mu}^{\alpha}$ 可以分别看做 3×3 矩阵 $\boldsymbol{U}$,$\bar{\boldsymbol{U}}$,$\boldsymbol{A}$ 和 $\breve{\boldsymbol{A}}$ 的矩阵元,这里 a_{μ}^{α} 和 $\breve{a}_{\mu}^{\alpha}$ 的上下标分别取做行和列指数.在矩阵表示中(36.5)式可写为

$$\breve{\boldsymbol{A}} = (\boldsymbol{1}+\boldsymbol{U})\boldsymbol{A}\tag{36.11}$$

(数 **1** 代表单位矩阵).由上述关系的两边构成行列式,得到

$$|\breve{\boldsymbol{A}}| = |(\boldsymbol{1}+\boldsymbol{U})\boldsymbol{A}| = |\boldsymbol{1}+\boldsymbol{U}|\,|\boldsymbol{A}|,\tag{36.12}$$

这里 $|\cdot|$ 表示其间的矩阵之行列式.我们注意到 $|\boldsymbol{A}|$ 和 $|\breve{\boldsymbol{A}}|$ 恒等于 $\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3$ 和 $\breve{\boldsymbol{a}}_1\cdot\breve{\boldsymbol{a}}_2\times\breve{\boldsymbol{a}}_3$;它们分别代表形变前和形变后的元胞体积.从(36.12)式得到,$|\boldsymbol{1}+\boldsymbol{U}|$ 是体积膨胀率.显然,对于物理上可以实现的形变,$|\boldsymbol{1}+\boldsymbol{U}|$ 不能等于零.而且,因为每一个有限的形变 $\boldsymbol{U}$ 必须连续地通过物理上可以实现的步骤建立起来,其间 $|\boldsymbol{1}+\boldsymbol{U}|$ 不能改变其符号,所以,我们必须有

$$|\boldsymbol{1}+\boldsymbol{U}| > 0.\tag{36.13}$$

在矩阵表示中,我们可以把(36.10)式写成如下形式:

$$\bar{\boldsymbol{U}} = \frac{1}{2}\{\boldsymbol{U}+\widetilde{\boldsymbol{U}}+\widetilde{\boldsymbol{U}}\boldsymbol{U}\},\tag{36.14}$$

这里用波状线表示矩阵的转置.让我们考虑两种这样的形变 $\boldsymbol{U}$ 和 $\boldsymbol{U}'$,按照(36.14)构成的矩阵 $\bar{\boldsymbol{U}}$ 和 $\bar{\boldsymbol{U}}'$ 是恒等的.因此 $\boldsymbol{U}$ 和 $\boldsymbol{U}'$ 满足下面的关系:

$$\begin{aligned}(\boldsymbol{1}+\widetilde{\boldsymbol{U}})(\boldsymbol{1}+\boldsymbol{U}) &= \boldsymbol{1}+2\bar{\boldsymbol{U}} = \boldsymbol{1}+2\bar{\boldsymbol{U}}'\\ &= (\boldsymbol{1}+\widetilde{\boldsymbol{U}}')(\boldsymbol{1}+\boldsymbol{U}').\end{aligned}\tag{36.15}$$

因为这样的两种形变导致相同的晶格应变，所以相应的形变晶格的差异仅在于它们的取向不同. 为了能够明确地证明这个结论，让我们考虑矩阵

$$\boldsymbol{\Theta}=(\mathbf{1}+\boldsymbol{U}')(\mathbf{1}+\boldsymbol{U})^{-1} \tag{36.16}$$

(由于(36.13)式，所以逆矩阵$(\mathbf{1}+\boldsymbol{U})^{-1}$是存在的)，这个矩阵把这两种形变以下面的形式联系起来：

$$(\mathbf{1}+\boldsymbol{U}')=\boldsymbol{\Theta}(\mathbf{1}+\boldsymbol{U}). \tag{36.17}$$

把(36.16)式乘以它的转置矩阵，并利用(36.15)式，很容易求得

$$\widetilde{\boldsymbol{\Theta}}\boldsymbol{\Theta}=\mathbf{1}. \tag{36.18}$$

而且，由(36.13)和(36.17)式得到，$\boldsymbol{\Theta}$ 的行列式是正的. 因此，$\boldsymbol{\Theta}$ 是一个正交矩阵，作用于一个矢量(作为列阵)上，它表示一个真实转动. 这样一来，关系式(36.17)表明，形变 $\boldsymbol{U}'$ 等价于经过形变 $\boldsymbol{U}$ 之后再作一个转动.

在一般均匀形变中格点位移如下：

$$u_\alpha\binom{l}{k}=\sum_\beta u_{\alpha\beta}x_\beta\binom{l}{k}+u_\alpha(k). \tag{36.19}$$

这个形变可以分两步构成，分别相应于(36.19)式右边的第一项和第二项. 第一步完成的形变是上面已经讨论过的类型；我们曾看到，它导致了由(36.5)式给出的新基矢 $\check{\boldsymbol{a}}_\mu$. 因为第二步的位移 $\boldsymbol{u}(k)$ 并不影响基矢，所以在整个形变(36.19)式完成之后，$\check{\boldsymbol{a}}_\mu$ 仍然是基矢；因此，在一般情况下，度规系数的变化也由(36.9)式给出. 从我们上面的讨论得出，在形变的第一步，$\boldsymbol{x}(k)$ 的抗变分量 $\lambda^1(k)$，$\lambda^2(k)$ 和 $\lambda^3(k)$ 是不变的. 因为在形变的第二步 $\check{\boldsymbol{a}}_\mu$ 是基矢，位移 $\boldsymbol{u}(k)$ 直接给出 $\boldsymbol{x}(k)$ 的变化，所以我们有

$$u_\alpha(k)=\Delta x_\alpha(k)=\sum_\mu \Delta\lambda^\mu(k)\check{a}^\alpha_\mu. \tag{36.20}$$

把 $\Delta\lambda^\mu(k)(\mu=1,2,3)$ 和 $u_\alpha(k)(\alpha=1,2,3)$ 分别看做列阵 $\boldsymbol{\Lambda}_k$ 和 $\boldsymbol{U}_k$ 的元素，我们可以把(36.20)式用矩阵表示：

$$\boldsymbol{U}_k=\check{\mathbf{A}}\boldsymbol{\Lambda}_k. \tag{36.21}$$

将(36.21)式乘以 $\check{\mathbf{A}}$ 的逆矩阵，利用(36.11)式，我们求得

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\Lambda}_k&=\check{\mathbf{A}}^{-1}\boldsymbol{U}_k=[(\mathbf{1}+\boldsymbol{U})\mathbf{A}]^{-1}\boldsymbol{U}_k\\&=\mathbf{A}^{-1}(\mathbf{1}+\boldsymbol{U})^{-1}\boldsymbol{U}_k.\end{aligned} \tag{36.22}$$

这个关系式可以改写成下面的形式：

$$\left.\begin{aligned}\boldsymbol{\Lambda}_k&=\mathbf{A}^{-1}(\mathbf{1}+\boldsymbol{U})^{-1}(\mathbf{1}+\widetilde{\boldsymbol{U}})^{-1}(\mathbf{1}+\widetilde{\boldsymbol{U}})\boldsymbol{U}_k\\&=\mathbf{A}^{-1}[(\mathbf{1}+\widetilde{\boldsymbol{U}})(\mathbf{1}+\boldsymbol{U})]^{-1}(\mathbf{1}+\widetilde{\boldsymbol{U}})\boldsymbol{U}_k\\&=\mathbf{A}^{-1}[\mathbf{1}+2\overline{\boldsymbol{U}}]^{-1}(\mathbf{1}+\widetilde{\boldsymbol{U}})\boldsymbol{U}_k\end{aligned}\right\}. \tag{36.23}$$

因为利用已知的未形变晶格的基矢可以完全确定 $\mathbf{A}^{-1}$，而 $\overline{\boldsymbol{U}}$ 则由外应变参数 $\bar{u}_{\alpha\beta}$ 所确定，所以我们只需知道列阵$(\mathbf{1}+\widetilde{\boldsymbol{U}})\boldsymbol{U}_k$ 就行了，它的元素是

$$\bar{u}_\alpha(k) = u_\alpha(k) + \sum_\beta u_{\beta\alpha} u_\beta(k). \tag{36.24}$$

一旦 $\bar{u}_\alpha(k)$ 和 $\bar{u}_{\alpha\beta}$ 给定，$g_{\mu\nu}$ 和 $\lambda^\mu(k)$ 的变化就由(36.9)和(36.23)式所决定；这样一来，形变晶格的结构就被完全说明. 在第 11 节中讨论有心力时，我们曾证明，在二级精度下，如果 $\bar{u}_\alpha(k)$ 和 $\bar{u}_{\alpha\beta}$ 远小于 1，它们就是适宜的应变参量. 现在的讨论证明，不管应变的大小如何，它们都是适用的应变参量.

为什么我们不能够简单地利用矢量 $\boldsymbol{u}(k)$ 以及 $\bar{u}_{\alpha\beta}$ 来说明一般的均匀应变，那是十分清楚的. 如果像上面那样，我们相继两步完成了形变，那么具有相同参数 $\bar{u}_{\alpha\beta}$ 的两个形变一般产生不同取向的(否则就是不变的)结构. 显然，在这两种情况下相继发生的相同位移 $\boldsymbol{u}(k)$ 这时将导致不同的结构.

很清楚，体积膨胀率 $|\mathbf{1}+\boldsymbol{U}|$ 应该完全取决于外应变. 利用应变参数 $\bar{u}_{\alpha\beta}$ 可以获得 $|\mathbf{1}+\boldsymbol{U}|$ 的显式表达式. 将恒等式

$$(\mathbf{1}+\widetilde{\boldsymbol{U}})(\mathbf{1}+\boldsymbol{U}) = 2\bar{\boldsymbol{U}}+\mathbf{1} \tag{36.25}$$

的两边构成行列式，我们得到

$$|\mathbf{1}+\widetilde{\boldsymbol{U}}|\,|\mathbf{1}+\boldsymbol{U}| = |2\bar{\boldsymbol{U}}+\mathbf{1}|. \tag{36.26}$$

因为一个矩阵的行列式等于其转置矩阵的行列式，所以(36.26)式给出下面的膨胀率表达式：

$$|2\bar{\boldsymbol{U}}+\mathbf{1}|^{\frac{1}{2}}, \tag{36.27}$$

它仅依赖于参数 $\bar{u}_{\alpha\beta}$.

37 晶格自由能的唯象讨论

在热力学处理中，我们认为均匀应变完全可以单独用外应变参数 $\bar{u}_{\alpha\beta}$ 描述，而内应变自动地由用来描述热运动的内坐标确定. 我们可以看到这种情况同第 11 节中的静态处理形成鲜明对比，后者确定了平衡位形的弹性常数. 在静态处理中，必须明确地考虑由某一外应变感应的内应变，而适当的热力学处理可以允许以隐含的形式考虑这种影响. 因此，我们将要讨论的自由能表达式相应于静态处理的应变能函数(11.28). 这样一来，我们可以把外应变当做弹性应变，而把参数 $\bar{u}_{\alpha\beta}$ 看做弹性应变参数. 这就使我们的术语完全同弹性理论中的常规用法一致；在弹性理论中，某一弹性应变也同样包含着与之伴随的内应变，尽管后者并不明显地出现于理论中.

从唯象观点来说，利用机械应力，我们可以自由地改变弹性应变，而对内应变，却没有直接影响它的办法. 施加电场可以对内应变部分地进行控制. 下面我们将考虑存在电场 $\boldsymbol{E}$ 并经受任意弹性应变时晶格的自由能.

应该认识到，这样的晶格的自由能不能够简单地表示为电场 $\boldsymbol{E}$ 和弹性应变参

数 $\bar{u}_{\alpha\beta}$ 的函数. $\boldsymbol{E}$ 和 $\bar{u}_{\alpha\beta}$ 在一起不能确定无疑地描述系统的热力学状态,其原因很简单,即应变参数没有表明形变晶体是如何相对电场取向的. 因此,在形变晶格中,我们不考虑 $\boldsymbol{E}$,而是考虑其抗变分量;很清楚,对两个类似的形变样品(即具有相同的参数 $\bar{u}_{\alpha\beta}$),若每一个样品所经受的电场使得在两种情况中其抗变场分量相同,这时它们的自由能必定相同.

我们记得在上一节讨论过的量

$$\Delta\lambda^1(k),\quad \Delta\lambda^2(k),\quad \Delta\lambda^3(k) \tag{37.1}$$

是矢量 $\boldsymbol{u}(k)$ 的抗变分量. 因此用电场 $\boldsymbol{E}$ 的笛卡儿分量代替 (36.23) 式右边的 $\boldsymbol{u}(k)$ 的笛卡儿分量(作为列阵给出),我们立刻发现,在形变晶格中,$\boldsymbol{E}$ 的抗变分量由下面的列阵元素给出:

$$\boldsymbol{A}^{-1}[\mathbf{1}+2\overline{\boldsymbol{U}}]^{-1}(\mathbf{1}+\widetilde{\boldsymbol{U}})\begin{pmatrix}E_1\\E_2\\E_3\end{pmatrix}. \tag{37.2}$$

因为 $[\mathbf{1}+2\overline{\boldsymbol{U}}]^{-1}$ 完全由应变参数决定,所以,如果存在电场的话,显然可以引入列阵元素

$$(\mathbf{1}+\widetilde{\boldsymbol{U}})\begin{pmatrix}E_1\\E_2\\E_3\end{pmatrix}, \tag{37.3}$$

即

$$\overline{E}_\alpha = E_\alpha + \sum_\beta u_{\beta\alpha}E_\beta, \tag{37.4}$$

作为除了 $\bar{u}_{\alpha\beta}$ 和温度 T 以外的热力学参数. 我们注意到,参数 $\overline{\boldsymbol{E}}$ 和 $\bar{u}_{\alpha\beta}$ 与晶格及电场的绝对取向无关.

我们将把形变晶格的单位体积的自由能写为

$$\frac{1}{|\mathbf{1}+2\overline{\boldsymbol{U}}|^{\frac{1}{2}}}F(\bar{u}_{\alpha\beta},\overline{\boldsymbol{E}},T), \tag{37.5}$$

这里的因子 $1/|\mathbf{1}+2\overline{\boldsymbol{U}}|^{\frac{1}{2}}$ 主要是作为归一化因子而引入的,使得 F 代表的是部分介质的自由能,而这部分介质最初在未形变晶格中占据单位体积. 在下面的讨论中,把 F 形式上看做是 $\bar{u}_{\alpha\beta}$ 和 $\bar{u}_{\beta\alpha}$ 两者的函数是方便的,尽管按定义 $\bar{u}_{\alpha\beta}\equiv\bar{u}_{\beta\alpha}$. 当然,这使得 F 的形式在某种程度上保持任意性;但这种任意性无论如何都不影响讨论. 也就是说,在所允许的范围内,无论 F 取什么形式,我们获得的结果都将是相同的.

对处于任意形变 $u_{\alpha\beta}$ 及电场 $\boldsymbol{E}$ 下的样品,将从自由能导出样品中的应力分量和介电极化强度. 让我们使样品经受一个无限小弹性形变,此时在样品中 $\bar{x}$ 点上的弹性位移为

$$\mathrm{d}\check{x}_\alpha = \sum_\gamma v_{\alpha\gamma}\check{x}_\gamma, \tag{37.6}$$

形变参数 $v_{\alpha\gamma}$是无限小量. 如果我们把 $v_{\alpha\gamma}$分成下面两部分:

$$v_{\alpha\gamma} = \sigma_{\alpha\gamma} + \omega_{\alpha\gamma}, \tag{37.7}$$

这里

$$\sigma_{\alpha\gamma} = \frac{1}{2}(v_{\alpha\gamma} + v_{\gamma\alpha}) = \sigma_{\gamma\alpha}, \tag{37.8}$$

$$\omega_{\alpha\gamma} = \frac{1}{2}(v_{\alpha\gamma} - v_{\gamma\alpha}) = -\omega_{\gamma\alpha}, \tag{37.9}$$

对称部分 $\sigma_{\alpha\gamma}$描述了无限小弹性应变,而反对称部分 $\omega_{\alpha\gamma}$表示无限小转动.

我们假定,无限小形变是在电场 $\boldsymbol{E}$ 保持恒定下进行的,让我们考虑在这个过程中对单位介质体积所做的功. 像前面那样用 $S_{\alpha\gamma}\equiv S_{\gamma\alpha}$表示应力分量,产生无限小应变所做的功为

$$\sum_{\alpha,\gamma} S_{\alpha\gamma}\sigma_{\alpha\gamma}. \tag{37.10}$$

如果样品是电极化的,那么对抗电场所施加的转矩完成无限小转动时要做功. 所需要的功等于介电极化强度 $\boldsymbol{P}$ 在电场 $\boldsymbol{E}$ 中转动时的势能变化. $\boldsymbol{P}$ 的转动产生了矩的矢量变化,给出如下:

$$\sum_\gamma \omega_{\alpha\gamma}P_\gamma, \tag{37.11}$$

它同一$\boldsymbol{E}$ 的标量积直接给出势能的变化

$$-\sum_{\alpha,\gamma} E_\alpha P_\gamma\,\omega_{\alpha\gamma}. \tag{37.12}$$

把(37.10)和(37.12)式相加,可获得对单位介质体积所做的总功

$$\Delta W = \sum_{\alpha,\gamma} S_{\alpha\gamma}\sigma_{\alpha\gamma} - \sum_{\alpha,\gamma} E_\alpha P_\gamma\,\omega_{\alpha\gamma}. \tag{37.13}$$

如果等温地完成了无限小形变,那么所做的功 ΔW 等于自由能的改变:

$$\frac{\Delta F}{|\mathbf{1}+2\overline{\boldsymbol{U}}|^{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{|\mathbf{1}+2\overline{\boldsymbol{U}}|^{\frac{1}{2}}}\left\{\sum_{\mu,\nu}\left(\frac{\partial F}{\partial \bar{u}_{\mu\nu}}\right)\Delta\bar{u}_{\mu\nu} + \sum_\mu\left(\frac{\partial F}{\partial \overline{E}_\mu}\right)\Delta\overline{E}_\mu\right\}. \tag{37.14}$$

这里的归一化因子按常数处理,因为我们考虑的是特定份额介质的自由能,即这部分介质在无限小形变之前具有单位体积.

基于外应变参数的定义(36.10),有

$$\Delta\bar{u}_{\mu\nu} = \frac{1}{2}\left\{\Delta u_{\mu\nu} + \Delta u_{\nu\mu} + \sum_\alpha \Delta u_{\alpha\mu}u_{\alpha\nu} + \sum_\alpha u_{\alpha\mu}\Delta u_{\alpha\nu}\right\}. \tag{37.15}$$

因为电场保持常数,由(37.4)式得出

$$\Delta\overline{E}_\mu = \sum_\alpha \Delta u_{\alpha\mu}E_\alpha. \tag{37.16}$$

形变参数 $u_{\mu\nu}$的增量 $\Delta u_{\mu\nu}$可以计算如下: 在无限小形变前的样品中之一点 $\check{\boldsymbol{x}}$ 与完

全未形变的晶格中其位置 $\boldsymbol{x}$ 之间由下式关联起来：

$$\check{x}_\mu = x_\mu + \sum_\nu u_{\mu\nu} x_\nu. \tag{37.17}$$

按照(37.6)式，无限小形变使该点移动到下面的位置：

$$\begin{aligned}\check{x}_\mu + \mathrm{d}\check{x}_\mu &= \check{x}_\mu + \sum_\gamma v_{\mu\gamma}\check{x}_\gamma \\ &= x_\mu + \sum_\nu u_{\mu\nu}x_\nu + \sum_\gamma v_{\mu\gamma}x_\gamma + \sum_{\gamma,\nu} v_{\mu\gamma}u_{\gamma\nu}x_\nu \\ &= x_\mu + \sum_\nu \Big[u_{\mu\nu} + v_{\mu\nu} + \sum_\gamma v_{\mu\gamma}u_{\gamma\nu}\Big]x_\nu. \end{aligned} \tag{37.18}$$

将(37.18)式同(37.17)式相比较，我们看到，无限小形变将 $u_{\mu\nu}$ 变成

$$u_{\mu\nu} + v_{\mu\nu} + \sum_\gamma v_{\mu\gamma}u_{\gamma\nu}.$$

换言之，

$$\Delta u_{\mu\nu} = v_{\mu\nu} + \sum_\gamma v_{\mu\gamma}u_{\gamma\nu}. \tag{37.19}$$

把指数 μ,ν 适当地重标，这个关系式可以用来从(37.15)式中消掉 $\Delta u_{\mu\nu}$ 等. 于是我们看到，(37.15)式可以写为

$$\begin{aligned}\Delta\bar{u}_{\mu\nu} = \frac{1}{2}\Big\{ & v_{\mu\nu} + \sum_\gamma v_{\mu\gamma}u_{\gamma\nu} + v_{\nu\mu} + \sum_\gamma v_{\nu\gamma}u_{\gamma\mu} \\ & + \sum_\alpha v_{\alpha\mu}u_{\alpha\nu} + \sum_{\alpha,\gamma} v_{\alpha\gamma}u_{\gamma\mu}u_{\alpha\nu} \\ & + \sum_\alpha u_{\alpha\mu}v_{\alpha\nu} + \sum_{\alpha,\gamma} u_{\alpha\mu}v_{\alpha\gamma}u_{\gamma\nu}\Big\}. \end{aligned} \tag{37.20}$$

在上式右边我们把第四项中的求和指数 γ 改写为 α，第五项中的 α 改为 γ，第六项中的 α,γ 分别改写为 γ,α. 然后会看到，(37.20)式可以写成另外的形式：

$$\begin{aligned}\Delta\bar{u}_{\mu\nu} = \frac{1}{2}\Big\{ & v_{\mu\nu} + v_{\nu\mu} + \sum_\gamma (v_{\mu\gamma} + v_{\gamma\mu})u_{\gamma\nu} \\ & + \sum_\alpha (v_{\alpha\nu} + v_{\nu\alpha})u_{\alpha\mu} + \sum_{\alpha,\gamma}(v_{\alpha\gamma} + v_{\gamma\alpha})u_{\alpha\mu}u_{\gamma\nu}\Big\}, \end{aligned} \tag{37.21}$$

显然它与下式：

$$\begin{aligned}\Delta\bar{u}_{\mu\nu} &= \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\gamma}(\delta_{\alpha\mu} + u_{\alpha\mu})(\delta_{\gamma\nu} + u_{\gamma\nu})(v_{\alpha\gamma} + v_{\gamma\alpha}) \\ &= \sum_{\alpha,\gamma}(\delta_{\alpha\mu} + u_{\alpha\mu})(\delta_{\gamma\nu} + u_{\gamma\nu})\sigma_{\alpha\gamma} \end{aligned} \tag{37.22}$$

也是等价的.

把(37.19)式中的 μ,ν 分别重标为 α,μ，并利用(37.16)式中的关系，我们得到

$$\Delta\bar{E}_\mu = \sum_\alpha \Big\{v_{\alpha\mu} + \sum_\gamma v_{\alpha\gamma}u_{\gamma\mu}\Big\}E_\alpha$$

$$= \sum_{\alpha,\gamma} E_\alpha(\delta_{\gamma\mu} + u_{\gamma\mu}) v_{\alpha\gamma}$$

$$= \sum_{\alpha,\gamma} E_\alpha(\delta_{\gamma\mu} + u_{\gamma\mu})(\sigma_{\alpha\gamma} + \omega_{\alpha\gamma}). \tag{37.23}$$

把(37.22)和(37.23)式代入自由能变化(37.14)式，并令后者等于所做的功 ΔW（由(37.13)式给出），我们得到

$$\sum_{\alpha,\gamma} S_{\alpha\gamma}\sigma_{\alpha\gamma} - \sum_{\alpha,\gamma} E_\alpha P_\gamma \omega_{\alpha\gamma}$$

$$= \frac{1}{|\mathbf{1} + 2\bar{\boldsymbol{U}}|^{\frac{1}{2}}} \left\{ \sum_{\alpha,\gamma} \sigma_{\alpha\gamma} \left[\sum_{\mu,\nu} (\delta_{\alpha\mu} + u_{\alpha\mu})(\delta_{\gamma\nu} + u_{\gamma\nu}) \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{u}_{\mu\nu}}\right) + E_\alpha \sum_\mu (\delta_{\gamma\mu} + u_{\gamma\mu}) \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{E}_\mu}\right) \right] + \sum_{\alpha,\gamma} \omega_{\alpha\gamma} \left[E_\alpha \sum_\mu (\delta_{\gamma\mu} + u_{\gamma\mu}) \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{E}_\mu}\right) \right] \right\}. \tag{37.24}$$

为符合对称要求(37.8)和(37.9)，这个关系式必须对所有 $\sigma_{\alpha\gamma}$ 和 $\omega_{\alpha\gamma}$ 值都同样成立. 由此得出

$$S_{\alpha\gamma} \equiv \frac{1}{2}(S_{\alpha\gamma} + S_{\gamma\alpha}) = \frac{1}{2\,|\mathbf{1} + 2\bar{\boldsymbol{U}}|^{\frac{1}{2}}} \times \left\{ \sum_{\mu,\nu} (\delta_{\alpha\mu} + u_{\alpha\mu})(\delta_{\gamma\nu} + u_{\gamma\nu}) \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{u}_{\mu\nu}}\right) + \sum_{\mu,\nu} (\delta_{\gamma\mu} + u_{\gamma\mu})(\delta_{\alpha\nu} + u_{\alpha\nu}) \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{u}_{\mu\nu}}\right) + E_\alpha \sum_\mu (\delta_{\gamma\mu} + u_{\gamma\mu}) \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{E}_\mu}\right) + E_\gamma \sum_\mu (\delta_{\alpha\mu} + u_{\alpha\mu}) \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{E}_\mu}\right) \right\}, \tag{37.25}$$

$$E_\gamma P_\alpha - E_\alpha P_\gamma = \frac{1}{|\mathbf{1} + 2\bar{\boldsymbol{U}}|^{\frac{1}{2}}} \left\{ E_\alpha \sum_\mu (\delta_{\gamma\mu} + u_{\gamma\mu}) \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{E}_\mu}\right) - E_\gamma \sum_\mu (\delta_{\alpha\mu} + u_{\alpha\mu}) \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{E}_\mu}\right) \right\}. \tag{37.26}$$

让我们把(37.25)式中花括号内的第二项求和指数 μ,ν 分别改写为 ν,μ，并将该项与括号中第一项合并；于是(37.25)式可改写为

$$S_{\alpha\gamma} = \frac{1}{2\,|\mathbf{1} + 2\bar{\boldsymbol{U}}|^{\frac{1}{2}}} \left\{ \sum_{\mu,\nu} (\delta_{\alpha\mu} + u_{\alpha\mu})(\delta_{\gamma\nu} + u_{\gamma\nu}) \times \left[\frac{\partial F}{\partial \bar{u}_{\mu\nu}} + \frac{\partial F}{\partial \bar{u}_{\nu\mu}}\right] + E_\alpha \sum_\mu (\delta_{\gamma\mu} + u_{\gamma\mu}) \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{E}_\mu}\right) + E_\gamma \sum_\mu (\delta_{\alpha\mu} + u_{\alpha\mu}) \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{E}_\mu}\right) \right\}. \tag{37.27}$$

根据第 18 节里我们较早的讨论，介电极化强度应该等于单位介质体积自由能

对一$\boldsymbol{E}$的导数.考虑到归一化因子应保持不变,对(37.5)式求微分后,求得介电极化强度如下:

$$P_\alpha=-\frac{1}{|\mathbf{1}+2\overline{\boldsymbol{U}}|^{\frac{1}{2}}}\left(\frac{\partial F}{\partial E_\alpha}\right)$$
$$=-\frac{1}{|\mathbf{1}+2\boldsymbol{U}|^{\frac{1}{2}}}\sum_\mu\left(\frac{\partial F}{\partial \overline{E}_\mu}\right)\left(\frac{\partial \overline{E}_\mu}{\partial E_\alpha}\right). \quad (37.28)$$

利用(37.4)式,得到

$$P_\alpha=-\frac{1}{|\mathbf{1}+2\overline{\boldsymbol{U}}|^{\frac{1}{2}}}\sum_\mu(\delta_{\alpha\mu}+u_{\alpha\mu})\left(\frac{\partial F}{\partial \overline{E}_\mu}\right), \quad (37.29)$$

我们注意到,这个表达式与(37.26)式完全一致.

(37.27)和(37.29)式是存在电场时任意形变的样品中应力分量和介电极化强度的普遍表达式.

在某一温度T下,自由晶体(即既不存在应力,也不存在电场时)采取自由能最低的结构.相应的应变参数将以$\overline{u}^T_{\alpha\beta}$表示,并由下式决定

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \overline{u}_{\alpha\beta}}\right)_{\overline{u}_{\alpha\beta}=u^T_{\alpha\beta},\overline{\boldsymbol{E}}=\mathbf{0}}=0. \quad (37.30)$$

参数$\overline{u}^T_{\alpha\beta}$完全决定着热膨胀;而体膨胀为

$$|\mathbf{1}+2\overline{\boldsymbol{U}}^T|^{\frac{1}{2}}. \quad (37.31)$$

显然,对应同样的参数$\overline{u}^T_{\alpha\beta}$,可能的形变参数组

$$u_{\alpha\beta}((\mathbf{1}+\widetilde{\boldsymbol{U}})(\mathbf{1}+\boldsymbol{U})=\mathbf{1}+2\overline{\boldsymbol{U}}^T)$$

在数量上是无限多的.自由能极小的条件使样品的取向完全任意,而且不同的参数组$u_{\alpha\beta}$仅仅描述处于各种不同取向的样品.我们将用$u^T_{\alpha\beta}$表示任选的这样一组参数.当讨论某一温度T下的晶体性质时,使用一组参数$u^T_{\alpha\beta}$与选取样品的某一取向是等价的.

在下面的讨论中,在温度T和自由晶体状态下(即$\overline{u}_{\alpha\beta}=\overline{u}^T_{\alpha\beta}$, $\overline{\boldsymbol{E}}=\mathbf{0}$)所取的$F$的导数将简单地用角标$T$表示.因此,在有限温度$T$,自由晶体的介电极化强度(37.29)式可以写为

$$P^{\text{pyro}}_\alpha(T)=-\frac{1}{|\mathbf{1}+2\overline{\boldsymbol{U}}^T|^{\frac{1}{2}}}\sum_\mu(\delta_{\alpha\mu}+u^T_{\alpha\mu})\left(\frac{\partial F}{\partial \overline{E}_\mu}\right)_T, \quad (37.32)$$

它被称为**热电矩**(更确切地说,它是热电矩和永电矩之和).

在考虑晶体的正常力学和电学性质时,我们所关心的弹性应变和电场是如此之小,从而实际上应力和介电极化强度对它们的依赖关系是线性的.这意味着,在这样的讨论中,实际上可以把弹性应变和电场看成是无限小量,因此,计算可限于第一级精度.让我们在温度T使样品经受一个以参数$s_{\alpha\gamma}$描述的弹性应变和电场

$\boldsymbol{E}$，并将 $s_{\alpha\gamma}$ 和 $\boldsymbol{E}$ 都看做无限小量. 将(37.27)式的右边围绕 $\bar{u}_{\alpha\beta}=\bar{u}^T_{\alpha\beta}$，$u_{\alpha\beta}=u^T_{\alpha\beta}$ 和 $\boldsymbol{E}=\bar{\boldsymbol{E}}=\boldsymbol{0}$ 展开，并考虑到(37.30)式，可得以下结果：

$$
\begin{aligned}
S_{\alpha\gamma} =& \frac{1}{2}\,|\mathbf{1}+2\bar{\boldsymbol{U}}^T|^{-\frac{1}{2}}\Bigg\{\sum_{\mu,\nu,\sigma,\omega}(\delta_{\alpha\mu}+u^T_{\alpha\mu})(\delta_{\gamma\nu}+u^T_{\gamma\nu}) \\
&\times\left[\left(\frac{\partial^2 F}{\partial\bar{u}_{\sigma\omega}\partial\bar{u}_{\mu\nu}}\right)_T+\left(\frac{\partial^2 F}{\partial\bar{u}_{\sigma\omega}\partial\bar{u}_{\nu\mu}}\right)_T\right]\Delta\bar{u}_{\sigma\omega}+\sum_{\mu,\nu,\sigma}(\delta_{\alpha\mu}+u^T_{\alpha\mu})(\delta_{\gamma\nu}+u^T_{\gamma\nu}) \\
&\times\left[\left(\frac{\partial^2 F}{\partial\bar{E}_\sigma\partial\bar{u}_{\mu\nu}}\right)_T+\left(\frac{\partial^2 F}{\partial\bar{E}_\sigma\partial\bar{u}_{\nu\mu}}\right)_T\right]\bar{E}_\sigma+\sum_{\beta,\mu}\left[\delta_{\alpha\beta}(\delta_{\gamma\mu}+u^T_{\gamma\mu})\left(\frac{\partial F}{\partial\bar{E}_\mu}\right)_T\right. \\
&\left.+\delta_{\gamma\beta}(\delta_{\alpha\mu}+u^T_{\alpha\mu})\left(\frac{\partial F}{\partial\bar{E}_\mu}\right)_T\right]E_\beta\Bigg\},
\end{aligned}
\tag{37.33}
$$

这里忽略了高于一次的项. 因为 $\boldsymbol{E}$ 具有一次形式，所以，除了 F 的导数上的角标 T 之外，(37.27)式中的最后两项在(37.33)式中保持不变；但为了以后方便起见，我们在(37.33)式中引入了克罗内克符号，使它们的外形有所变动. 利用较早的关系式(37.22)，可以把 $\Delta\bar{u}_{\sigma\omega}$ 和弹性形变参数 $s_{\beta\lambda}$ 之间的关系式直接写出来；这就是

$$
\Delta\bar{u}_{\sigma\omega}=\frac{1}{2}\sum_{\beta,\lambda}(\delta_{\beta\sigma}+u^T_{\beta\sigma})(\delta_{\lambda\omega}+u^T_{\lambda\omega})(s_{\beta\lambda}+s_{\lambda\beta}).
\tag{37.34}
$$

另一方面，因为电场是一次式，由(37.4)式得出，在一级精度下

$$
\bar{E}_\sigma=E_\sigma+\sum_\beta u^T_{\beta\sigma}E_\beta=\sum_\beta(\delta_{\beta\sigma}+u^T_{\beta\sigma})E_\beta.
\tag{37.35}
$$

在(37.33)式中利用(37.34)和(37.35)式，我们得到

$$
\begin{aligned}
S_{\alpha\gamma}=&\frac{1}{2\,|\mathbf{1}+2\bar{\boldsymbol{U}}^T|^{\frac{1}{2}}}\Bigg\{\frac{1}{2}\sum_{\beta,\lambda}s_{\beta\lambda}\times\sum_{\mu,\nu,\sigma,\omega}(\delta_{\alpha\mu}+u^T_{\alpha\mu})(\delta_{\gamma\nu}+u^T_{\gamma\nu})\left[\left(\frac{\partial^2 F}{\partial\bar{u}_{\sigma\omega}\partial\bar{u}_{\mu\nu}}\right)_T\right. \\
&\left.+\left(\frac{\partial^2 F}{\partial\bar{u}_{\sigma\omega}\partial\bar{u}_{\nu\mu}}\right)_T\right](\delta_{\beta\sigma}+u^T_{\beta\sigma})(\delta_{\lambda\omega}+u^T_{\lambda\omega}) \\
&+\frac{1}{2}\sum_{\beta,\lambda}s_{\lambda\beta}\sum_{\mu,\nu,\sigma,\omega}(\delta_{\alpha\mu}+u^T_{\alpha\mu})(\delta_{\gamma\nu}+u^T_{\gamma\nu})\left[\left(\frac{\partial^2 F}{\partial\bar{u}_{\sigma\omega}\partial\bar{u}_{\mu\nu}}\right)_T\right. \\
&\left.+\left(\frac{\partial^2 F}{\partial\bar{u}_{\sigma\omega}\partial\bar{u}_{\nu\mu}}\right)_T\right](\delta_{\beta\sigma}+u^T_{\beta\sigma})(\delta_{\lambda\omega}+u^T_{\lambda\omega}) \\
&+\sum_\beta E_\beta\sum_{\mu,\nu,\sigma}(\delta_{\alpha\mu}+u^T_{\alpha\mu})(\delta_{\gamma\nu}+u^T_{\gamma\nu})\left[\left(\frac{\partial^2 F}{\partial\bar{E}_\sigma\partial\bar{u}_{\mu\nu}}\right)_T\right. \\
&\left.+\left(\frac{\partial^2 F}{\partial\bar{E}_\sigma\partial\bar{u}_{\nu\mu}}\right)_T\right](\delta_{\beta\sigma}+u^T_{\beta\sigma}) \\
&+\sum_\beta E_\beta\sum_\mu\left[\delta_{\alpha\beta}(\delta_{\gamma\mu}+u^T_{\gamma\mu})\left(\frac{\partial F}{\partial\bar{E}_\mu}\right)_T\right. \\
&\left.+\delta_{\gamma\beta}(\delta_{\alpha\mu}+u^T_{\alpha\mu})\left(\frac{\partial F}{\partial\bar{E}_\mu}\right)_T\right]\Bigg\}.
\end{aligned}
\tag{37.36}
$$

在右边的第二项求和中把求和指数 $\lambda,\beta,\sigma,\omega$ 分别改写为 $\beta,\lambda,\omega,\sigma$，我们可以把它同第一项求和合并在一起；然后会看到，(37.36)式可写为

$$S_{\alpha\gamma}=\sum_{\beta,\lambda}c_{\alpha\gamma,\beta\lambda}s_{\beta\lambda}-\sum_{\beta}e_{\beta,\alpha\gamma}E_{\beta}, \tag{37.37}$$

这里的系数定义为

$$\begin{aligned}c_{\alpha\gamma,\beta\lambda}=&\frac{1}{4\,|\mathbf{1}+2\bar{\boldsymbol{U}}^{T}|^{\frac{1}{2}}}\sum_{\mu,\nu,\sigma,\omega}(\delta_{\alpha\mu}+u_{\alpha\mu}^{T})(\delta_{\gamma\nu}+u_{\gamma\nu}^{T})\Big[\Big(\frac{\partial^{2}F}{\partial\bar{u}_{\sigma\omega}\partial\bar{u}_{\mu\nu}}\Big)_{T}\\&+\Big(\frac{\partial^{2}F}{\partial\bar{u}_{\sigma\omega}\partial\bar{u}_{\nu\mu}}\Big)_{T}+\Big(\frac{\partial^{2}F}{\partial\bar{u}_{\omega\sigma}\partial\bar{u}_{\mu\nu}}\Big)_{T}\\&+\Big(\frac{\partial^{2}F}{\partial\bar{u}_{\omega\sigma}\partial\bar{u}_{\nu\mu}}\Big)_{T}\Big](\delta_{\beta\sigma}+u_{\beta\sigma}^{T})(\delta_{\lambda\omega}+u_{\lambda\omega}^{T}),\end{aligned} \tag{37.38}$$

以及

$$\begin{aligned}e_{\beta,\alpha\gamma}=&\frac{-1}{2\,|\mathbf{1}+2\bar{\boldsymbol{U}}^{T}|^{\frac{1}{2}}}\Big\{\delta_{\alpha\beta}\sum_{\mu}(\delta_{\gamma\mu}+u_{\gamma\mu}^{T})\Big(\frac{\partial F}{\partial\bar{E}_{\mu}}\Big)_{T}\\&+\delta_{\gamma\beta}\sum_{\mu}(\delta_{\alpha\mu}+u_{\alpha\mu}^{T})\Big(\frac{\partial F}{\partial\bar{E}_{\mu}}\Big)_{T}\\&+\sum_{\mu,\nu,\sigma}(\delta_{\alpha\mu}+u_{\alpha\mu}^{T})(\delta_{\gamma\nu}+u_{\gamma\nu}^{T})\\&\times\Big[\Big(\frac{\partial^{2}F}{\partial\bar{E}_{\sigma}\partial\bar{u}_{\mu\nu}}\Big)_{T}+\Big(\frac{\partial^{2}F}{\partial\bar{E}_{\sigma}\partial\bar{u}_{\nu\mu}}\Big)_{T}\Big](\delta_{\beta\sigma}+u_{\beta\sigma}^{T})\Big\}.\end{aligned} \tag{37.39}$$

很容易证明，上面的这些系数满足对称关系

$$c_{\alpha\gamma,\beta\lambda}=c_{\gamma\alpha,\beta\lambda}=c_{\beta\lambda,\alpha\gamma}, \tag{37.40}$$

$$e_{\beta,\alpha\gamma}=e_{\beta,\gamma\alpha}. \tag{37.41}$$

这些是弹性常数和压电常数，在第五章中涉及静态平衡下的晶格时，我们曾经讨论过.

下面我们考虑介电极化强度. 在温度 T 和自由晶体状态附近把(37.29)式的右边展开，在一级精度下，可得

$$\begin{aligned}P_{\alpha}=&P_{\alpha}^{\text{pyro}}(T)\Big[1-\frac{1}{2}\Delta(\ln|\mathbf{1}+2\bar{\boldsymbol{U}}|)\Big]\\&-\frac{1}{|\mathbf{1}+2\bar{\boldsymbol{U}}^{T}|^{\frac{1}{2}}}\Big\{\sum_{\mu}\Delta u_{\alpha\mu}\Big(\frac{\partial F}{\partial\bar{E}_{\mu}}\Big)_{T}\\&+\sum_{\mu,\sigma,\omega}(\delta_{\alpha\mu}+u_{\alpha\mu}^{T})\Big(\frac{\partial^{2}F}{\partial\bar{u}_{\mu\omega}\partial\bar{E}_{\mu}}\Big)_{T}\Delta\bar{u}_{\sigma\omega}\\&+\sum_{\mu,\sigma}(\delta_{\alpha\mu}+u_{\alpha\mu}^{T})\Big(\frac{\partial^{2}F}{\partial\bar{E}_{\sigma}\partial\bar{E}_{\mu}}\Big)_{T}\bar{E}_{\sigma}\Big\},\end{aligned} \tag{37.42}$$

这里曾借助(37.32)式用热电矩把某些项表示出来. 此时，十分类似于(37.19)式，求得

$$\Delta u_{\alpha\mu}=s_{\alpha\mu}+\sum_{\gamma}s_{\alpha\gamma}u_{\gamma\mu}^{T}=\sum_{\gamma}s_{\alpha\gamma}(\delta_{\gamma\mu}+u_{\gamma\mu}^{T}),$$

此式可以进一步改写为

$$\begin{aligned}\Delta u_{\alpha\mu}&=\frac{1}{2}\sum_{\gamma}(s_{\alpha\gamma}+s_{\gamma\alpha})(\delta_{\gamma\mu}+u_{\gamma\mu}^{T})+\frac{1}{2}\sum_{\gamma}(s_{\alpha\gamma}-s_{\gamma\alpha})(\delta_{\gamma\mu}+u_{\gamma\mu}^{T})\\&=\frac{1}{2}\sum_{\beta\gamma}s_{\beta\gamma}\delta_{\alpha\beta}(\delta_{\gamma\mu}+u_{\gamma\mu}^{T})+\frac{1}{2}\sum_{\beta\gamma}s_{\gamma\beta}\delta_{\alpha\beta}(\delta_{\gamma\mu}+u_{\gamma\mu}^{T})\\&\quad+\frac{1}{2}\sum_{\gamma}(s_{\alpha\gamma}-s_{\gamma\alpha})(\delta_{\gamma\mu}+u_{\gamma\mu}^{T}).\end{aligned}\tag{37.43}$$

把表达式(37.43),(37.35)和(37.34)代入(37.42)式中,替代时把(37.34)式中的求和指数λ改为γ;于是我们得到

$$\begin{aligned}P_{\alpha}&=P_{\alpha}^{\text{pyro}}(T)\Big[1-\frac{1}{2}\Delta(\ln|\mathbf{1}+2\overline{U}|)\Big]-\frac{1}{2}|\mathbf{1}+2\overline{U}^{T}|^{-\frac{1}{2}}\\&\quad\times\Big\{\sum_{\gamma,\mu}(s_{\alpha\gamma}-s_{\gamma\alpha})(\delta_{\gamma\mu}+u_{\gamma\mu}^{T})\Big(\frac{\partial F}{\partial\overline{E}_{\mu}}\Big)_{T}\\&\quad+\sum_{\beta,\gamma}s_{\beta\gamma}\Big[\delta_{\alpha\beta}\sum_{\mu}(\delta_{\gamma\mu}+u_{\gamma\mu}^{T})\Big(\frac{\partial F}{\partial\overline{E}_{\mu}}\Big)_{T}\Big]\\&\quad+\sum_{\beta,\gamma}s_{\gamma\beta}\Big[\delta_{\alpha\beta}\sum_{\mu}(\delta_{\gamma\mu}+u_{\gamma\mu}^{T})\Big(\frac{\partial F}{\partial\overline{E}_{\mu}}\Big)_{T}\Big]+\sum_{\beta,\gamma}s_{\beta\gamma}\sum_{\mu,\sigma,\omega}(\delta_{\alpha\mu}+u_{\alpha\mu}^{T})\\&\quad\times\Big(\frac{\partial^{2}F}{\partial\overline{u}_{\sigma\omega}\partial\overline{E}_{\mu}}\Big)_{T}(\delta_{\beta\sigma}+u_{\beta\sigma}^{T})(\delta_{\gamma\omega}+u_{\gamma\omega}^{T})+\sum_{\beta,\gamma}s_{\gamma\beta}\sum_{\mu,\sigma,\omega}(\delta_{\alpha\mu}+u_{\alpha\mu}^{T})\\&\quad\times\Big(\frac{\partial^{2}F}{\partial\overline{u}_{\sigma\omega}\partial\overline{E}_{\mu}}\Big)_{T}(\delta_{\beta\sigma}+u_{\beta\sigma}^{T})(\delta_{\gamma\omega}+u_{\gamma\omega}^{T})+2\sum_{\beta}E_{\beta}\sum_{\mu,\sigma}(\delta_{\alpha\mu}+u_{\alpha\mu}^{T})\\&\quad\times\Big(\frac{\partial^{2}F}{\partial\overline{E}_{\sigma}\partial\overline{E}_{\mu}}\Big)_{T}(\delta_{\beta\sigma}+u_{\beta\sigma}^{T})\Big\}.\end{aligned}\tag{37.44}$$

我们注意到,右边第二项可以用热电矩(37.32)式表示出来.而且,可以把花括号中的第三求和项之求和指数γ,β分别改写为β,γ,并将该项与第二项合并;类似地,可以将花括号中的第五求和项的指数$\gamma,\beta,\sigma,\omega$分别改写为$\beta,\gamma,\omega,\sigma$,并将其与第四项合并.这时容易看出,(37.44)式可以写为

$$\begin{aligned}P_{\alpha}&=P_{\alpha}^{\text{pyro}}(T)\Big[1-\frac{1}{2}\Delta(\ln|\mathbf{1}+2\overline{U}|)\Big]+\frac{1}{2}\sum_{\gamma}(s_{\alpha\gamma}-s_{\gamma\alpha})P_{\gamma}^{\text{pyro}}(T)\\&\quad+\sum_{\beta,\gamma}e_{\alpha,\beta\gamma}s_{\beta\gamma}+\sum_{\beta}a_{\alpha\beta}E_{\beta},\end{aligned}\tag{37.45}$$

这里

$$a_{\alpha\beta}=-\frac{1}{|1+2\overline{U}^{T}|^{\frac{1}{2}}}\sum_{\mu,\sigma}(\delta_{\alpha\mu}+u_{\alpha\mu}^{T})\Big(\frac{\partial^{2}F}{\partial\overline{E}_{\sigma}\partial\overline{E}_{\mu}}\Big)_{T}(\delta_{\beta\sigma}+u_{\beta\sigma}^{T})=a_{\beta\alpha}\tag{37.46}$$

是介电极化率张量分量.

在(37.45)式中含有$(s_{\alpha\gamma}-s_{\gamma\alpha})/2$的项没什么重要性.它描述了形变参数$s_{\alpha\gamma}$的反对称部分引起的热电矩的很小转动.含$\Delta(\ln|\mathbf{1}+2\bar{U}|)$的项常常不受注意;它描述了纯体积效应.因此,如果一个样品在膨胀时保持自身的总电矩不变,那么其介电极化强度将与其体积成反比地降低.上面这一项表示了与热电矩相关的这种效应.

在(37.37)和(37.45)式中弹性应变和电场分量是独立变量.某些场合把应力和电场分量作为独立变量,来确定弹性应变和介电极化强度会更方便.让我们用沃伊特符号写出(37.37)和(37.45)式:

$$S_\rho=\sum_\sigma c_{\rho\sigma}s_\sigma-\sum_\beta e_{\beta\rho}E_\beta, \tag{37.47}$$

$$P_\alpha=P_\alpha^{\text{pyro}}\Big[1-\frac{1}{2}\Delta(\ln|\mathbf{1}+2\bar{\boldsymbol{U}}|)\Big]+\frac{1}{2}\sum_\gamma(s_{\alpha\gamma}-s_{\gamma\alpha})P_\alpha^{\text{pyro}}$$
$$+\sum_\sigma e_{\alpha\sigma}s_\sigma+\sum_\beta a_{\alpha\beta}E_\beta, \tag{37.48}$$

这里的常数$c_{\rho\sigma}$和$e_{\alpha\sigma}$与沃伊特指数符号中的$c_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$和$e_{\alpha,\beta\gamma}$(见第107页)相同.用$b_{\rho\sigma}$表示由下式:

$$\sum_\sigma b_{\rho\sigma}c_{\sigma\rho'}=\delta_{\rho\rho'}=\sum_\sigma c_{\rho\sigma}b_{\sigma\rho'} \tag{37.49}$$

定义的**弹性模量**,我们可以把(37.47)式写成另外的形式:

$$s_\rho=\sum_\sigma b_{\rho\sigma}S_\sigma+\sum_\beta\Big(\sum_\sigma b_{\rho\sigma}e_{\beta\sigma}\Big)E_\beta, \tag{37.50}$$

代入(37.48)式,即给出

$$P_\alpha=P_\sigma^{\text{pyro}}\Big[1-\frac{1}{2}\Delta(\ln|\mathbf{1}+2\bar{\boldsymbol{U}}|)\Big]$$
$$+\frac{1}{2}\sum_\gamma(s_{\alpha\gamma}-s_{\gamma\alpha})P_\gamma^{\text{pyro}}+\sum_\sigma\Big(\sum_\rho e_{\alpha\rho}b_{\rho\sigma}\Big)S_\sigma$$
$$+\sum_\beta\Big(a_{\alpha\beta}+\sum_{\rho,\sigma}e_{\alpha\rho}b_{\rho\sigma}e_{\beta\sigma}\Big)E_\beta. \tag{37.51}$$

压电晶体会显示出**电致伸缩**现象;即施加电场可以感应出弹性应变.如果我们令$S_\sigma=0$,(37.50)式可直接给出这种应变;系数

$$\sum_\sigma b_{\rho\sigma}e_{\beta\sigma} \tag{37.52}$$

是**电致伸缩模量**.电致伸缩可以通过施加适当的机械应力而被抑制,这个应力称为**电致伸缩应力**;显然,当我们令应变分量等于零时,由(37.47)式可直接给出这种电致伸缩应力.

在(37.51)式中右边第三项给出以应力分量表示的压电极化强度;相应的系数

$$\sum_\sigma e_{\alpha\rho}\,b_{\rho\sigma} \tag{37.53}$$

称为**压电模量**.方程(37.51)的最后一项代表不存在机械应力时由电场感应的介电

极化强度.相应的系数

$$a_{\alpha\beta}+\sum_{\rho,\sigma}e_{\alpha\rho}b_{\rho\sigma}e_{\beta\sigma} \tag{37.54}$$

类似于(37.46)式,定义了一个介电极化率张量;(37.46)式涉及的是晶体被箝位于零应变的情况,而(37.54)式涉及的是自由晶体情况.相应的介电常数分别称为**受夹介电常数**和**自由介电常数**.显然仅对压电晶体这两种情况之间才有差别.

方程(37.50)和(37.51)都可以完全用张量形式写出来.用张量指数代替沃伊特指数之后,在张量表示中,我们只需定义弹性模量如下:

$$b_{\alpha\gamma,\beta\lambda}=\frac{1}{4}(1+\delta_{\alpha\gamma})b_{\rho\sigma}(1+\delta_{\beta\lambda})\quad(\rho\sim(\alpha\gamma),\ \sigma\sim(\beta\lambda)). \tag{37.55}$$

由下面的结果:

$$\frac{1}{2}(1+\delta_{\alpha\gamma})=\begin{cases}1, & \alpha=\gamma,\\ \dfrac{1}{2}, & \alpha\neq\gamma\end{cases}$$

直接得出,(37.55)式提供了正确的关系式.

38 晶格的简正坐标

晶格的有效势函数 Φ 当表示为核位移 $\boldsymbol{u}\binom{l}{k}$ 的泰勒级数时不含一级项;其二级项为

$$\frac{1}{2}\sum_{l,k,\alpha}\sum_{l',k',\beta}\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}l & l'\\ k & k'\end{pmatrix}u_{\alpha}\binom{l}{k}u_{\beta}\binom{l'}{k'}. \tag{38.1}$$

在第 15 节中我们曾看到,讨论简正坐标时,我们只关心这些二级项.对于无限晶格,(38.1)式一般是一个发散的表达式.使用下面的周期性边界条件(有关周期性边界条件的解释见第 4 节),可以把这个表达式归一化到一个有限体积.

设想将晶格分割成由 $L\times L\times L=N$ 个元胞块组成,沿着每条边有 L 个晶格元胞;这些分割区好像形成了一个宏观晶格,基矢为 $L\boldsymbol{a}_1,L\boldsymbol{a}_2,L\boldsymbol{a}_3$,$N$ 个元胞块则构成相应的宏观元胞.为施加周期性条件,我们要求在所有宏观元胞中运动方式应该相同.换言之,如果 $\binom{\bar{l}}{k}$ 和 $\binom{l}{k}$ 在其各自的宏观元胞中占据着等价位置,即是说,如果 $(\bar{l}^1,\bar{l}^2,\bar{l}^3)$ 与 (l^1,l^2,l^3) 之差分别为 L 的整数倍,那么我们就要求

$$\boldsymbol{u}\binom{\bar{l}}{k}=\boldsymbol{u}\binom{l}{k} \tag{38.2}$$

与宏观元胞相对应,我们把(38.1)式中对 l 的求和再细分成分块求和;显然,所有的分块求和都彼此相等.然后,我们可以把这样的一个分块求和写为

$$\frac{1}{2}\sum_{l,k,\alpha}^{N}\sum_{l',k',\beta}\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}l & l'\\ k & k'\end{pmatrix}u_{\alpha}\begin{pmatrix}l\\ k\end{pmatrix}u_{\beta}\begin{pmatrix}l'\\ k'\end{pmatrix},\tag{38.3}$$

并将其归属于 N 个元胞的体积，这里字母 N 表示 l 是对 N 个元胞求和，

$$l^1,l^2,l^3=0,1,2,\cdots,L-1\quad(\text{生成体}).\tag{38.4}$$

因为没有更好的名称，我们将把由(38.4)式所定义的 N 个元胞构成的区域称为**生成体**；可以把它看做在宏观晶格中形成的零元胞.

对于足够大的 N，(38.3)式非常近似于 N 个元胞组成的实际有限晶体的势能(误差$\sim 1/N^{1/3}$)，因为当 $\left|\boldsymbol{x}\begin{pmatrix}l\\ k\end{pmatrix}-\boldsymbol{x}\begin{pmatrix}l'\\ k'\end{pmatrix}\right|$ 超过可粗略称为力的作用范围时，系数

$$\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}l & l'\\ k & k'\end{pmatrix}$$

就变得微不足道了. 因此，如果我们把这个有限晶体设想成由无限晶格中抽出的生成体，我们就会注意到，只要生成体的尺寸同力的作用范围相比是很大的，在(38.3)式中生成体以外的带有 l' 的项就只占总体的一个微不足道的分数($\sim 1/N^{1/3}$). 类似地，接近自由表面处的系数 $\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}l & l'\\ k & k'\end{pmatrix}$ 的变化所影响的项数也同样是微不足道的. 而且，当(38.3)式用来描写有限晶体时，周期性条件(38.2)显然不再是晶体中原子核运动的限制条件.

正像在第 15 节中那样，我们引进**动力学矩阵**

$$D_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}l & -l'\\ k & k'\end{pmatrix}=D_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}l & l'\\ k & k'\end{pmatrix}=\frac{1}{(m_k m_{k'})^{\frac{1}{2}}}\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}l & l'\\ k & k'\end{pmatrix}\tag{38.5}$$

和约化位移

$$w_{\alpha}\begin{pmatrix}l\\ k\end{pmatrix}=\sqrt{m_k}\,u_{\alpha}\begin{pmatrix}l\\ k\end{pmatrix}.\tag{38.6}$$

于是(38.3)式给出的势能中的二级项变为

$$\frac{1}{2}\sum_{l,k,\alpha}^{N}\sum_{l',k',\beta}D_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}l & -l'\\ k & k'\end{pmatrix}w_{\alpha}\begin{pmatrix}l\\ k\end{pmatrix}w_{\beta}\begin{pmatrix}l'\\ k'\end{pmatrix}.\tag{38.7}$$

很容易看出，归一化到相同体积的动能为

$$\frac{1}{2}\sum_{l,k,\alpha}^{N}m_k\dot{u}_{\alpha}^{2}\begin{pmatrix}l\\ k\end{pmatrix}=\frac{1}{2}\sum_{l,k,\alpha}^{N}\dot{w}_{\alpha}^{2}\begin{pmatrix}l\\ k\end{pmatrix}.\tag{38.8}$$

应这样选取简正坐标，以使得使用这种坐标时，(38.7)和(38.8)式之和具有 $3nN$ 个独立的简单振子之哈密顿形式. 在引进简正坐标之前，让我们考虑几个数学定理.

对于每一个给定的倒格矢 $\boldsymbol{y}(h)$，我们可以构成 $\boldsymbol{x}(l)$ 的函数，如下所示：

$$\frac{1}{\sqrt{N}}\exp\{2\pi i\boldsymbol{y}(h)\cdot\boldsymbol{x}(l)/L\}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N}} \exp\{2\pi i(h_1 l^1 + h_2 l^2 + h_3 l^3)/L\}. \qquad (38.9)$$

很明显，如果我们把 L 的整数倍加到 $\boldsymbol{x}(l)$ 的分量 (l^1, l^2, l^3) 上，或者加到 $\boldsymbol{y}(h)$ 的分量 (h_1, h_2, h_3) 上，则(38.9)式不变. 一方面这意味着(38.9)式作为 $\boldsymbol{x}(l)$ 的函数满足周期性条件，而另一方面，这还意味着，如果我们仅仅考虑落在范围(假设 L 是偶数)

$$-\frac{L}{2} \leqslant h_1, h_2, h_3 < \frac{L}{2}$$

中的 $\boldsymbol{y}(h)$，就能够获得全部不同的这样的函数. 如果我们将 $\boldsymbol{y}(h)/L$ 写为 $\boldsymbol{y}(h/L)$，后者可解释为波数矢量，其分量 h_1/L, h_2/L, h_3/L 限制在下述范围中：

$$-\frac{1}{2} \leqslant \frac{h_1}{L}, \frac{h_2}{L}, \frac{h_3}{L} < \frac{1}{2}. \qquad (38.10)$$

刚好有 N 个波数矢量 $\boldsymbol{y}(h/L)$ 满足(38.10)式；我们将把它们称做**允许波数**. 在倒易空间中，代表它们的点均匀地分布于一个区域内，其大小等于倒易元胞的体积，即 $1/v_a$. 这些点的密度(量纲=体积)为 $Nv_a = V$；对 N 个这样的点中的每一个，我们都有一个不同的具有(38.9)式类型的 $\boldsymbol{x}(l)$ 的函数.

考虑下面的在倒易空间中的函数：

$$\Delta(\boldsymbol{y}) = \frac{1}{N} \sum_l^N \exp\{2\pi i \boldsymbol{y} \cdot \boldsymbol{x}(l)\}, \qquad (38.11)$$

这里的求和是对生成体内 N 个元胞进行的，而 $\boldsymbol{y}$ 是倒易空间中任意一点. 利用各自的分量 (η_1, η_2, η_3) 和 (l^1, l^2, l^3) 写出 $\boldsymbol{y}$ 和 $\boldsymbol{x}(l)$，并进行求和，我们求得

$$\Delta(\boldsymbol{y}) = \frac{1}{N} \sum_l^N \exp\{2\pi i(\eta_1 l^1 + \eta_2 l^2 + \eta_3 l^3)\}$$
$$= \left(\frac{1 - e^{2\pi i L \eta_1}}{1 - e^{2\pi i \eta_1}}\right)\left(\frac{1 - e^{2\pi i L \eta_2}}{1 - e^{2\pi i \eta_2}}\right)\left(\frac{1 - e^{2\pi i L \eta_3}}{1 - e^{2\pi i \eta_3}}\right). \qquad (38.12)$$

随之得出，在所有的其分量形式为

$$(\eta_1, \eta_2, \eta_3) = \left(\frac{h_1}{L}, \frac{h_2}{L}, \frac{h_3}{L}\right)$$

的 $\boldsymbol{y}$ 点，函数 $\Delta(\boldsymbol{y})$ 都为零，但有些倒格点是例外，在这些点上(38.12)式中的分母和分子都为零. 另一方面，在倒格点(38.11)式的求和中每一项都等于 1. 因此，我们有关系式

$$\Delta(\boldsymbol{y}) = \begin{cases} 1, & \text{对 } \boldsymbol{y} = \boldsymbol{y}(h), \\ 0, & \text{对 } \boldsymbol{y} = \boldsymbol{y}(h/L), \\ & \text{分量}(h_1/L, h_2/L, h_3/L)\text{不全是整数}. \end{cases} \qquad (38.13)$$

将(38.9)式乘以下式的复共轭：

$$\frac{1}{\sqrt{N}} \exp\{2\pi i \boldsymbol{y}(h') \cdot \boldsymbol{x}(l)/L\},$$

并在生成体内对 $\boldsymbol{x}(l)$ 求和，我们得到

$$\sum_{l}^{N}\left\{\frac{1}{\sqrt{N}}\exp[2\pi i\boldsymbol{y}(h')\cdot\boldsymbol{x}(l)/L]\right\}^{*}\times\left\{\frac{1}{\sqrt{N}}\exp[2\pi i\boldsymbol{y}(h)\cdot\boldsymbol{x}(l)/L]\right\}=\Delta\left[-\boldsymbol{y}\left(\frac{h'}{L}\right)+\boldsymbol{y}\left(\frac{h}{L}\right)\right]. \tag{38.14}$$

在(38.10)式的限制下，仅对 $\boldsymbol{y}(h)=\boldsymbol{y}(h')$ 情形，

$$-\boldsymbol{y}\left(\frac{h'}{L}\right)+\boldsymbol{y}\left(\frac{h}{L}\right)=\boldsymbol{y}\left(\frac{h-h'}{L}\right)$$

才是一个倒格矢. 于是由(38.13)式得出，如果 $\boldsymbol{y}$ 和 $\boldsymbol{y}'$ 是两个允许的波矢，则有

$$\sum_{l}^{N}\left\{\frac{1}{\sqrt{N}}\exp[2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(l)]\right\}^{*}\left\{\frac{1}{\sqrt{N}}\exp[2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(l)]\right\}=\delta_{\boldsymbol{y}'\boldsymbol{y}}. \tag{38.15}$$

(38.15)式表示在 N 个不同的具有(38.9)式类型的函数之间存在正交归一关系.

利用类似的论述，可以证明，如果 l 和 l' 同是生成体内的两个元胞，则有逆正交归一关系

$$\sum_{\boldsymbol{y}}^{N}\left\{\frac{1}{\sqrt{N}}\exp[2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(l')/L]\right\}^{*}\left\{\frac{1}{\sqrt{N}}\exp[2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(l)/L]\right\}=\delta_{ll'}, \tag{38.16}$$

这里字母 N 表示对 $\boldsymbol{y}$ 的求和是在 N 个允许的波矢上进行的.

利用函数(38.9)，把约化位移用一组复变量($\boldsymbol{y}$，$\boldsymbol{y}'$ 现在仅仅是允许波数)

$$w_{\alpha}^{*}(k|\boldsymbol{y})=w_{\alpha}(k|-\boldsymbol{y}) \tag{38.17}$$

表示出来，如下所示：

$$w_{\alpha}\binom{l}{k}=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{y}}^{N}w_{\alpha}(k|\boldsymbol{y})e^{2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(l)}. \tag{38.18}$$

条件(38.17)保证了位移是实数. 由关系式(38.15)和(38.16)得出，在变量 $w_{\alpha}\binom{l}{k}$ 和 $w_{\alpha}(k|\boldsymbol{y})$ 之间的变换是幺正的，并且，有逆变换公式

$$w_{\alpha}(k|\boldsymbol{y})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{l}^{N}w_{\alpha}\binom{l}{k}e^{-2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(l)}. \tag{38.19}$$

利用复变量表示，势函数(38.7)变为

$$\frac{1}{2}\sum_{l,k,\alpha}^{N}\sum_{l',k',\beta}\sum_{\boldsymbol{y}}^{N}\sum_{\boldsymbol{y}'}^{N}D_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}l & l'\\ k & k'\end{pmatrix}w_{\alpha}(k\mid\boldsymbol{y})\times w_{\beta}(k'\mid\boldsymbol{y}')e^{2\pi i[\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(l)+\boldsymbol{y}'\cdot\boldsymbol{x}(l')]}$$

$$=\frac{1}{2}\sum_{l,k,\alpha}^{N}\sum_{k',\beta}\sum_{\boldsymbol{y}}^{N}\sum_{\boldsymbol{y}'}^{N}w_{\alpha}(k\mid\boldsymbol{y})w_{\beta}(k'\mid\boldsymbol{y}')e^{2\pi i(\boldsymbol{y}+\boldsymbol{y}')\cdot\boldsymbol{x}(l)}$$

$$\times \left\{ \sum_{l'} D_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l & -l' \\ k & k' \end{pmatrix} e^{-2\pi i \boldsymbol{y}' \cdot [\boldsymbol{x}(l)-\boldsymbol{x}(l')]} \right\}. \tag{38.20}$$

花括号中的表达式与 l 值无关；当引进 $\bar{l}=l-l'$ 作为求和指数时，就容易看出这点. 我们把这个表达式表示成下面的形式：

$$D_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y}' \\ k\,k' \end{pmatrix} = \sum_{\bar{l}} D_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \bar{l} \\ k\,k' \end{pmatrix} e^{-2\pi i \boldsymbol{y}' \cdot \boldsymbol{x}(\bar{l})}. \tag{38.21}$$

对 l 进行求和后，(38.20)式变为

$$\frac{1}{2}\sum_{k,\alpha}\sum_{k',\beta}\sum_{\boldsymbol{y}}^{N}\sum_{\boldsymbol{y}'}^{N} w_{\alpha}(k \mid \boldsymbol{y}) w_{\beta}(k' \mid \boldsymbol{y}') \delta_{-\boldsymbol{y}\boldsymbol{y}'} D_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y}' \\ k\,k' \end{pmatrix}, \tag{38.22}$$

这里利用了(38.15)式. 对 $\boldsymbol{y}'$ 进行求和，并利用(38.17)式，可得势能形式如下：

$$\frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{y}}^{N}\sum_{k,\alpha}\sum_{k',\beta} w_{\alpha}^{*}(k \mid \boldsymbol{y}) D_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ k\,k' \end{pmatrix} w_{\beta}(k' \mid \boldsymbol{y}). \tag{38.23}$$

利用幺正变换(38.18)，我们已经把二次形式(38.7)化简为 N 个复数形式，每一个都以一个 $3n\times 3n$ 厄米矩阵 $D_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ k\,k' \end{pmatrix}$（请看下面）来表征. 对于厄米矩阵 $D_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ k\,k' \end{pmatrix}$，存在 $3n$ 组 $e_{\alpha}\left(k \middle| \begin{matrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{matrix}\right)$（**本征矢量**）和 $\omega^{2}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix}$（**本征值**），$j=1,2,\cdots,3n$. 它们满足方程

$$\sum_{k',\beta} D_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ k\,k' \end{pmatrix} e_{\beta}\left(k' \middle| \begin{matrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{matrix}\right) = \omega^{2}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix} e_{\alpha}\left(k \middle| \begin{matrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{matrix}\right), \tag{38.24}$$

并满足直接的和逆反的正交归一关系

$$\left.\begin{aligned} \sum_{k,\alpha} e_{\alpha}^{*}\left(k \middle| \begin{matrix} \boldsymbol{y} \\ j' \end{matrix}\right) e_{\alpha}\left(k \middle| \begin{matrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{matrix}\right) &= \delta_{jj'}, \\ \sum_{j} e_{\beta}^{*}\left(k' \middle| \begin{matrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{matrix}\right) e_{\alpha}\left(k \middle| \begin{matrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{matrix}\right) &= \delta_{kk'}\delta_{\alpha\beta}. \end{aligned}\right\} \tag{38.25}$$

通过幺正变换引进**复数简正坐标** $Q\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix}$：

$$w_{\alpha}(k \mid \boldsymbol{y}) = \sum_{j} e_{\alpha}\left(k \middle| \begin{matrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{matrix}\right) Q\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix}, \tag{38.26}$$

其逆反公式是

$$Q\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix} = \sum_{k,\alpha} e_{\alpha}^{*}\left(k \middle| \begin{matrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{matrix}\right) w_{\alpha}(k \mid \boldsymbol{y}). \tag{38.27}$$

利用 $Q\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix}$ 来表示，势函数(38.23)可以化为下面的形式：

$$\frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{y}}^{N}\sum_{j}\sum_{j'} Q^{*}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix} Q\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j' \end{pmatrix}$$

$$\times \sum_{k,\alpha}\sum_{k',\beta} e_{\alpha}^{*}\left(k \middle| \begin{matrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{matrix}\right) D_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ k\,k' \end{pmatrix} e_{\beta}\left(k' \middle| \begin{matrix} \boldsymbol{y} \\ j' \end{matrix}\right)$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{y}^{N}\sum_{j}\sum_{j'}Q^*\binom{y}{j}Q\binom{y}{j'}\omega^2\binom{y}{j'}$$

$$\times\sum_{k,\alpha}e_\alpha^*\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}y\\j\end{matrix}\right)e_\alpha\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}y\\j'\end{matrix}\right)$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{y}^{N}\sum_{j}\omega^2\binom{y}{j}Q^*\binom{y}{j}Q\binom{y}{j}, \tag{38.28}$$

这里我们曾利用了(38.24)和(38.25)式.让我们将动能(38.8)式写为

$$\frac{1}{2}\sum_{l,k,\alpha}^{N}\dot{w}_\alpha^*\binom{l}{k}\dot{w}_\alpha\binom{l}{k}.$$

利用(38.18)和(38.26)式把动能用复数简正坐标表示出来,并利用正交归一关系式(38.15)和(38.25),我们得到动能形式如下:

$$\frac{1}{2}\sum_{y}^{N}\sum_{j}\dot{Q}^*\binom{y}{j}\dot{Q}\binom{y}{j}. \tag{38.29}$$

很明显,上面的讨论和第24节中晶格波的推导之间存在着密切的联系.(24.10)和(38.24)式是完全等价的.第24节中的系数 $C_{\alpha\beta}\binom{y}{kk'}$ 和这里的 $D_{\alpha\beta}\binom{y}{kk'}$ 仅差一个相因子

$$\exp\{-2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{y}\cdot[\boldsymbol{x}(k)-\boldsymbol{x}(k')]\};$$

因此,相应的本征矢量 $w_\alpha\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}y\\j\end{matrix}\right)$ 和 $e_\alpha\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}y\\j\end{matrix}\right)$ 相差一个补偿因子 $\exp\{-2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(k)\}$(即差了一个任意的归一化因子),本征值 $\omega^2\binom{y}{j}$ 在两种情形中都相同.在这两种情形中相因子选择得不同,这纯粹是为了方便:在第24节中所作的选择对讨论长声学波更方便,而现在的选择使包含简正坐标的公式更为简单.从(24.14)和(24.18)式立刻得到,$D_{\alpha\beta}\binom{y}{kk'}$ 是厄米的,我们可以假定

$$e_\alpha\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}y\\j\end{matrix}\right)=e_\alpha^*\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}-y\\j\end{matrix}\right). \tag{38.30}$$

于是从(38.27)和(38.17)式得到

$$Q^*\binom{y}{j}=\sum_{k,\alpha}e_\alpha\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}y\\j\end{matrix}\right)w_\alpha^*(k\mid y)$$

$$=\sum_{k,\alpha}e_\alpha^*\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}-y\\j\end{matrix}\right)w_\alpha(k\mid -y)=Q\binom{-y}{j}. \tag{38.31}$$

复数简正坐标 $Q\binom{y}{j}$ 描述了以复数形式表示的平面晶格波的幅度.分别由

$Q\binom{\boldsymbol{y}}{j}$和其复数共轭$Q^*\binom{\boldsymbol{y}}{j}=Q\binom{-\boldsymbol{y}}{j}$所描述的复数波可以合并成两个独立的实数波：为此最常用的办法是形成两个相对移动 1/4 波长的驻波，或者形成两个在相反方向传播的前进波. 下面，我们将导出两种类型的简正坐标，分别相应于这两种类型的实数波.

首先，我们注意到，$\boldsymbol{y}=\boldsymbol{0}$ 的 $3n$ 个坐标 $Q\binom{\boldsymbol{y}}{j}$是实数，因为由(38.31)式可以得出

$$Q^*\binom{\boldsymbol{0}}{j}=Q\binom{\boldsymbol{0}}{j}. \tag{38.32}$$

因此，这些坐标可以直接用来作为实数简正坐标.

让我们用通过倒易空间原点的任意平面把允许波数分成两组；于是，一对波数 $\boldsymbol{y}$ 和 $-\boldsymbol{y}$ 处于这个面的两侧. 利用 $\boldsymbol{y}$ 处于该面一侧的复数简正坐标 $Q\binom{\boldsymbol{y}}{j}$，我们引入实数简正坐标 $q_1\binom{\boldsymbol{y}}{j}$和 $q_2\binom{\boldsymbol{y}}{j}$如下：

$$Q\binom{\boldsymbol{y}}{j}=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(q_1\binom{\boldsymbol{y}}{j}+\mathrm{i}q_2\binom{\boldsymbol{y}}{j}\right). \tag{38.33}$$

$q_1\binom{\boldsymbol{y}}{j}$，$q_2\binom{\boldsymbol{y}}{j}$和波数矢量处于该面另一侧的复数坐标之间的关系完全由(38.31)式决定：

$$Q\binom{-\boldsymbol{y}}{j}=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(q_1\binom{\boldsymbol{y}}{j}-\mathrm{i}q_2\binom{\boldsymbol{y}}{j}\right). \tag{38.34}$$

由于(38.31)和(24.18)式，在势能(38.28)式和动能(38.29)式中相应于一对波数 $\boldsymbol{y}$ 和 $-\boldsymbol{y}$ 的项都相等. 利用(38.33)和(38.34)式，我们可以利用实数简正坐标把势能和动能之和写成

$$\frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{y}}^{N/2}\sum_{j}\sum_{\lambda=1,2}\left\{\dot{q}_\lambda^2\binom{\boldsymbol{y}}{j}+\omega^2\binom{\boldsymbol{y}}{j}q_\lambda^2\binom{\boldsymbol{y}}{j}\right\}, \tag{38.35}$$

这里 $N/2$ 表示对 $\boldsymbol{y}$ 的求和是在处于穿过倒易空间原点的平面之一侧的那些允许波数上进行. (38.35)式的形式证实 $q_1\binom{\boldsymbol{y}}{j}$和 $q_2\binom{\boldsymbol{y}}{j}$的确是系统的简正坐标.

把(38.26)式代入(38.18)式，可得到

$$w_\alpha\binom{l}{k}=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{y}}^{N}\sum_{j}Q\binom{\boldsymbol{y}}{j}e_\alpha\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right.\right)\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(l)}. \tag{38.36}$$

当用实数简正坐标表示 $Q\binom{\boldsymbol{y}}{j}$时，(38.36)式变为

$$w_\alpha\binom{l}{k}=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{y}^{N/2}\sum_{j}\left\{\frac{1}{\sqrt{2}}\left[e_\alpha\left(k\left|\begin{matrix}y\\j\end{matrix}\right.\right)e^{2\pi i y\cdot x(l)}\right.\right.$$

$$\left.+e_\alpha^*\left(k\left|\begin{matrix}y\\j\end{matrix}\right.\right)e^{-2\pi i y\cdot x(l)}\right]q_1\binom{y}{j}+\frac{i}{\sqrt{2}}\left[e_\alpha\left(k\left|\begin{matrix}y\\j\end{matrix}\right.\right)e^{2\pi i y\cdot x(l)}\right.$$

$$\left.\left.-e_\alpha^*\left(k\left|\begin{matrix}y\\j\end{matrix}\right.\right)e^{-2\pi i y\cdot x(l)}\right]q_2\binom{y}{j}\right\}. \tag{38.37}$$

如果用 $\delta_\alpha\left(k\left|\begin{matrix}y\\j\end{matrix}\right.\right)$ 表示 $e_\alpha\left(k\left|\begin{matrix}y\\j\end{matrix}\right.\right)$ 的辐角，我们看到，$q_1\binom{y}{j}$ 和 $q_2\binom{y}{j}$ 的系数分别正比于

$$\cos\left[2\pi y\cdot x(l)+\delta_\alpha\left(k\left|\begin{matrix}y\\j\end{matrix}\right.\right)\right]$$

和

$$\sin\left[2\pi y\cdot x(l)+\delta_\alpha\left(k\left|\begin{matrix}y\\j\end{matrix}\right.\right)\right].$$

这些坐标描述了相对位移 1/4 波长的两个驻波的幅度. 我们把这种类型的简正坐标称为**第一类简正坐标**.

和上面讲的坐标不同，描述前进波的实数简正坐标不是用来说明系统位形的几何坐标，因此不能单独从核位移中推导出来. 它们是可以利用正则变换而获得的坐标. 但是，我们将用一种基本方法把这些坐标引入. 先写出

$$Q\binom{y}{j}=a_+\binom{-y}{j}+a_-\binom{y}{j}, \tag{38.38}$$

这里 a_+ 和 a_- 是辅助变量，它们与新的实数简正坐标 $q\binom{y}{j}$ 用下面的关系式联系起来：

$$a_+\binom{-y}{j}=\frac{1}{2}\left\{\frac{\dot{q}\binom{-y}{j}}{\omega\binom{y}{j}}+iq\binom{-y}{j}\right\}, \tag{38.39}$$

$$a_-\binom{y}{j}=\frac{1}{2}\left\{\frac{\dot{q}\binom{y}{j}}{\omega\binom{y}{j}}-iq\binom{y}{j}\right\}. \tag{38.40}$$

注意到 a_+ 和 a_- 互为复共轭；因此，不管 $q\binom{y}{j}$ 取什么值，(38.38)式与这些复数坐标的现实性条件(38.31)是一致的.

利用后面将给予证明的下述结果：

$$\ddot{q}\binom{y}{j}=-\omega^2\binom{y}{j}q\binom{y}{j}, \tag{38.41}$$

将(38.39)和(38.40)式对时间微分，求得

$$\dot{a}_+\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}=\frac{1}{2}\left\{-\omega\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}q\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}+\mathrm{i}\dot{q}\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}\right\}=\mathrm{i}\omega\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}a_+\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix},\quad(38.42)$$

$$\dot{a}_-\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}=\frac{1}{2}\left\{-\omega\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}q\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}-\mathrm{i}\dot{q}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}\right\}=-\mathrm{i}\omega\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}a_-\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}.\quad(38.43)$$

利用关系式(38.42)和(38.43)，可以利用坐标 $q\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}$ 写出势能 (38.28)式和动能(38.29)式之和

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{y}}^{N}\sum_{j}\left\{\dot{Q}^*\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}\dot{Q}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}+\omega^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}Q^*\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}\right\}\\
&=\frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{y}}^{N}\sum_{j}\left\{\omega^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}\left[a_+\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}-a_-\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}\right]^*\left[a_+\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}-a_-\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}\right]\right.\\
&\qquad\left.+\omega^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}\left[a_+\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}+a_-\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}\right]^*\left[a_+\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}+a_-\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}\right]\right\}\\
&=\sum_{\boldsymbol{y}}^{N}\sum_{j}\omega^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}\left\{a_+^*\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}a_+\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}+a_-^*\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}a_-\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}\right\}\\
&=\frac{1}{4}\sum_{\boldsymbol{y}}^{N}\sum_{j}\left\{\dot{q}^2\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}+\omega^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}q^2\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}\right.\\
&\qquad\left.+\dot{q}^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}+\omega^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}q^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}\right\}\\
&=\frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{y}}^{N}\sum_{j}\left\{\dot{q}^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}+\omega^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}q^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}\right\}.
\end{aligned}\quad(38.44)$$

这个表达式的形式表明，$q\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}$是系统的简正坐标，因此，这也就证明了关系式(38.41)。

让我们考虑只有一个这样的坐标$\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}$被激发的情况. 把(38.38)式代入(38.36)式，并令所有其他模的 a_+，a_- 都等于零，可得约化位移

$$\begin{aligned}w_\alpha\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}=\frac{1}{\sqrt{N}}&\left\{a_-\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}e_\alpha\left(k\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\j\end{matrix}\right)\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(l)}\right.\\
&\left.+a_+\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}e_\alpha\left(k\middle|\begin{matrix}-\boldsymbol{y}\\j\end{matrix}\right)\mathrm{e}^{-2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(l)}\right\}.\end{aligned}\quad(38.45)$$

$q\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}$作为时间的函数，一般可以写成下面的形式：

$$q\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}=c\left\{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\left[\omega\left(\begin{smallmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{smallmatrix}\right)t+\delta\right]}+\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\left[\omega\left(\begin{smallmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{smallmatrix}\right)t+\delta\right]}\right\},\quad(38.46)$$

a_+和a_-的相应值为

$$\left.\begin{aligned} a_+\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix} &= \mathrm{i}c\mathrm{e}^{\mathrm{i}\left[\omega\binom{\boldsymbol{y}}{j}t+\delta\right]}, \\ a_-\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix} &= -\mathrm{i}c\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\left[\omega\binom{\boldsymbol{y}}{j}t+\delta\right]}. \end{aligned}\right\} \tag{38.47}$$

当把(38.47)式代入(38.45)式后，立刻看到，约化位移正比于

$$\sin\left[2\pi\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(l)-\omega\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}t+\delta_\alpha\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right)-\delta\right].$$

因此，坐标 $q\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}$描述一支在 $\boldsymbol{y}$ 方向行进的前进波. 我们将把坐标 $q\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}$称为**第二类简正坐标**. 它们是由派尔斯首先引入的.

坐标 $Q\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}$将包含在两种类型简正坐标内. 把(38.36)式中对 $\boldsymbol{y}$ 的求和去掉，并令 $\boldsymbol{y}$ 等于零，我们得到

$$w_\alpha\begin{pmatrix}l\\ k\end{pmatrix}=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_j e_\alpha\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}\mathbf{0}\\ j\end{matrix}\right)Q\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}, \tag{38.48}$$

它表明，由这些坐标所描述的核位移与元胞指数 l 无关. 换言之，$Q\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}$ 描述了布拉维子格子之间的相对振荡. 对于带电荷的晶格粒子，这些坐标与电极化强度相关；从上一章给出的讨论清楚地看到，在这样的情形下，这些坐标不能被唯一地确定，亦即，在这样的情形下，系数 $e_\alpha\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}\mathbf{0}\\ j\end{matrix}\right)$和 $\omega^2\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}$应该是不确定的. 后面我们将会看到，在这样的情形下应如何选定这些坐标.

39 物理参数的归一化、选择定则和展开方法

我们将要讨论的晶体性质主要决定于核位移引起的势函数、电矩和极化率的变化：

$$\Phi(X)-\Phi(X^0),\quad \boldsymbol{M}(X)-\boldsymbol{M}(X^0),\quad P_{\alpha\beta}(\omega,X)-P_{\alpha\beta}(\omega,X^0).$$

正像 Φ 的二级项那样，通过对核位移施加周期性条件，它们都可以归一化到有限值. 用 $\delta\Phi,\delta\boldsymbol{M},\delta P_{\alpha\beta}$表示相应于 N 个元胞的归一化值；此时，对 $\delta\Phi$ 有

$$\begin{aligned}\delta\Phi=&\sum_{l,k,\alpha}^{N}\Phi_\alpha\begin{pmatrix}l\\ k\end{pmatrix}u_\alpha\begin{pmatrix}l\\ k\end{pmatrix}+\frac{1}{2}\sum_{l,k,\alpha}^{N}\sum_{l',k',\beta}\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}l & l'\\ k & k'\end{pmatrix}u_\alpha\begin{pmatrix}l\\ k\end{pmatrix}u'_\beta\begin{pmatrix}l'\\ k'\end{pmatrix}\\ &+\frac{1}{6}\sum_{l,k,\alpha}^{N}\sum_{l',k',\beta}\sum_{l'',k'',\gamma}\Phi_{\alpha\beta\gamma}\begin{pmatrix}l & l' & l''\\ k & k' & k''\end{pmatrix}u_\alpha\begin{pmatrix}l\\ k\end{pmatrix}u_\beta\begin{pmatrix}l'\\ k'\end{pmatrix}u_\gamma\begin{pmatrix}l''\\ k''\end{pmatrix}+\cdots,\end{aligned} \tag{39.1}$$

这里符号上带有指数 N 的求和限制在生成体内的 N 个元胞，而且核位移满足周期

性条件(38.2).形式上仍然保留着线性项(由于平衡条件,它们等于零),使我们可以参照所获得的 $\delta\Phi$ 的结果,把 $\delta\boldsymbol{M}$ 和 $\delta P_{\alpha\beta}$ 的类似结果也能写出来.

当把 $\delta\Phi$ 表示成复数简正坐标 $Q\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix}$ 的展开式时,展开式中的许多项会恒等于零.现在我们看到,**选择定则**就是可以把展开式写成下面的形式:

$$\begin{aligned}\delta\Phi = &\sqrt{N}\sum_{\boldsymbol{y},j}^{N}\Delta(\boldsymbol{y})\Phi\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix}Q\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix} \\ &+\frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{y},j}^{N}\sum_{\boldsymbol{y}',j'}^{N}\Delta(\boldsymbol{y}+\boldsymbol{y}')\Phi\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}' \\ j & j' \end{pmatrix}Q\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix}Q\begin{pmatrix} \boldsymbol{y}' \\ j' \end{pmatrix} \\ &+\frac{1}{6\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{y},j}^{N}\sum_{\boldsymbol{y}',j'}^{N}\sum_{\boldsymbol{y}'',j''}^{N}\Delta(\boldsymbol{y}+\boldsymbol{y}'+\boldsymbol{y}'') \\ &\times\Phi\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}' & \boldsymbol{y}'' \\ j & j' & j'' \end{pmatrix}Q\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix}Q\begin{pmatrix} \boldsymbol{y}' \\ j' \end{pmatrix}Q\begin{pmatrix} \boldsymbol{y}'' \\ j'' \end{pmatrix}+\cdots,\end{aligned} \tag{39.2}$$

这里的 Δ 是(38.11)所定义的函数.鉴于(38.13)式,只要相应的波数之和是一个倒易晶格矢量,就会出现一项

$$Q\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix}Q\begin{pmatrix} \boldsymbol{y}' \\ j' \end{pmatrix}\cdots Q\begin{pmatrix} \boldsymbol{y}^{(s)} \\ j^{(s)} \end{pmatrix}.$$

为了弄清(39.2)式中 Δ 因子是如何出现的,作为一个例子,让我们考虑三级项.当利用复数简正坐标把核位移表示为(见(38.36)式)

$$u_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}=\frac{1}{\sqrt{m_k}}w_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}=\frac{1}{\sqrt{Nm_k}}\sum_{\boldsymbol{y}j}^{N}Q\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix}e_\alpha\left(k\left|\begin{matrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{matrix}\right.\right)\mathrm{e}^{2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(l)} \tag{39.3}$$

时,可以把(39.1)式中的三级项写为

$$\begin{aligned}&\frac{1}{6N^{3/2}}\sum_{\boldsymbol{y},j}^{N}\sum_{\boldsymbol{y}',j'}^{N}\sum_{\boldsymbol{y}'',j''}^{N}Q\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix}Q\begin{pmatrix} \boldsymbol{y}' \\ j' \end{pmatrix}Q\begin{pmatrix} \boldsymbol{y}'' \\ j'' \end{pmatrix} \\ &\times\sum_{l,k,\alpha}^{N}\sum_{l',k',\beta}\sum_{l'',k'',\gamma}\Phi_{\alpha\beta\gamma}\begin{pmatrix} 0 & l'-l & l''-l \\ k & k' & k'' \end{pmatrix} \\ &\times\frac{1}{(m_km_{k'}m_{k''})^{\frac{1}{2}}}e_\alpha\left(k\left|\begin{matrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{matrix}\right.\right)e_\beta\left(k'\left|\begin{matrix} \boldsymbol{y}' \\ j' \end{matrix}\right.\right)e_\gamma\left(k''\left|\begin{matrix} \boldsymbol{y}'' \\ j'' \end{matrix}\right.\right) \\ &\times\exp\{2\pi i[\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(l)+\boldsymbol{y}'\cdot\boldsymbol{x}(l')+\boldsymbol{y}''\cdot\boldsymbol{x}(l'')]\},\end{aligned} \tag{39.4}$$

这里,正如第 23 节中所解释的那样,我们可以从 $\Phi_{\alpha\beta\gamma}\begin{pmatrix} l\,l'\,l'' \\ k\,k'\,k'' \end{pmatrix}$ 所有元胞指数中减去相同指数 l,而不会改变其值.在(39.4)式的右端,让我们写出

$$\boldsymbol{x}(l')=\boldsymbol{x}(l'-l)+\boldsymbol{x}(l),$$
$$\boldsymbol{x}(l'')=\boldsymbol{x}(l''-l)+\boldsymbol{x}(l),$$

并引进 $l'-l, l''-l$ 作为求和指数，再把这些求和指数写为 l' 和 l''，得到下式：

$$\frac{1}{6N^{3/2}}\sum_{\boldsymbol{y},j}^{N}\sum_{\boldsymbol{y}',j'}^{N}\sum_{\boldsymbol{y}'',j''}^{N}Q\binom{\boldsymbol{y}}{j}Q\binom{\boldsymbol{y}'}{j'}Q\binom{\boldsymbol{y}''}{j''}$$

$$\times\sum_{l}^{N}\exp[2\pi\mathrm{i}(\boldsymbol{y}+\boldsymbol{y}'+\boldsymbol{y}'')\cdot\boldsymbol{x}(l)]$$

$$\times\left\{\sum_{k,\alpha}\sum_{l',k',\beta}\sum_{l'',k'',\gamma}\Phi_{\alpha\beta\gamma}\begin{pmatrix}0 & l' & l''\\ k & k' & k''\end{pmatrix}\right.$$

$$\times\frac{1}{(m_k m_{k'} m_{k''})^{\frac{1}{2}}}e_\alpha\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right.\right)e_\beta\left(k'\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}'\\ j'\end{matrix}\right.\right)e_\gamma\left(k''\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}''\\ j''\end{matrix}\right.\right)$$

$$\left.\times\exp\{2\pi\mathrm{i}[\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(l')+\boldsymbol{y}''\cdot\boldsymbol{x}(l'')]\}\right\}. \tag{39.5}$$

在花括号中的表达式与 l 无关；于是，利用(38.11)式定义的 Δ 函数，把对 l 求和的结果表示出来，我们获得了三级项，它们的确具有(39.2)式所给出的形式，其中

$$\Phi\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}' & \boldsymbol{y}''\\ j & j' & j''\end{pmatrix}=\sum_{k,\alpha}\sum_{l',k',\beta}\sum_{l'',k'',\gamma}\frac{1}{(m_k m_{k'} m_{k''})^{\frac{1}{2}}}$$

$$\times\Phi_{\alpha\beta\gamma}\begin{pmatrix}0 & l' & l''\\ k & k' & k''\end{pmatrix}e_\alpha\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right.\right)e_\beta\left(k'\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}'\\ j'\end{matrix}\right.\right)e_\gamma\left(k''\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}''\\ j''\end{matrix}\right.\right)$$

$$\times\exp\{2\pi\mathrm{i}[\boldsymbol{y}'\cdot\boldsymbol{x}(l')+\boldsymbol{y}''\cdot\boldsymbol{x}(l'')]\}. \tag{39.6}$$

且不管(39.6)式显示的非对称特征，系数

$$\Delta(\boldsymbol{y}+\boldsymbol{y}'+\boldsymbol{y}'')\Phi\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}' & \boldsymbol{y}''\\ j & j' & j''\end{pmatrix}$$

实际上相对指数 $\binom{\boldsymbol{y}}{j}$，$\binom{\boldsymbol{y}'}{j'}$，$\binom{\boldsymbol{y}''}{j''}$ 是完全对称的. 为了证明这点，我们只需证明，当

$$\boldsymbol{y}+\boldsymbol{y}'+\boldsymbol{y}''=\boldsymbol{y}(h)\quad(\text{倒易晶格矢量}), \tag{39.7}$$

并且 $\Delta(\boldsymbol{y}+\boldsymbol{y}'+\boldsymbol{y}'')\neq\boldsymbol{0}$ 时，(39.6)式是对称的. 由下面的事实：

$$\Phi_{\alpha\beta\gamma}\begin{pmatrix}0 & l' & l''\\ k & k' & k''\end{pmatrix}=\Phi_{\alpha\gamma\beta}\begin{pmatrix}0 & l'' & l'\\ k & k'' & k'\end{pmatrix}$$

立刻明显地看出，在 $\binom{\boldsymbol{y}'}{j'}$ 和 $\binom{\boldsymbol{y}''}{j''}$ 之间(39.6)式具有对称性. 为了证明(39.6)式在 $\binom{\boldsymbol{y}}{j}$ 和 $\binom{\boldsymbol{y}'}{j'}$ 之间也是对称的，我们在 Φ 的导数中把 $(0,k,\alpha)$ 同 (l',k',β) 交换，并把 k,α,k',β 分别重标为 k',β,k,α 之后，就把(39.6)式转换为

$$\Phi\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}' & \boldsymbol{y}''\\ j & j' & j''\end{pmatrix}=\sum_{k',\beta}\sum_{l'}\sum_{k,\alpha}\sum_{l'',k'',\gamma}\varphi_{\alpha\beta\gamma}\begin{pmatrix}l' & 0 & l''\\ k & k' & k''\end{pmatrix}$$

$$\times \frac{1}{(m_k m_{k'} m_{k''})^{\frac{1}{2}}} e_\beta\left(k'\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right.\right) e_\alpha\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}'\\ j'\end{matrix}\right.\right) e_\gamma\left(k''\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}''\\ j''\end{matrix}\right.\right)$$

$$\times \exp\{2\pi\mathrm{i}[\boldsymbol{y}'\cdot\boldsymbol{x}(l')+\boldsymbol{y}''\cdot\boldsymbol{x}(l'')]\}.$$

在 Φ 的导数中把 l' 自元胞指数中减去，并利用(39.7)式把指数因子中的 $\boldsymbol{y}'$ 写成 $\boldsymbol{y}(h)-\boldsymbol{y}-\boldsymbol{y}''$，我们得到

$$\Phi\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}' & \boldsymbol{y}''\\ j & j' & j''\end{pmatrix}=\sum_{k',\beta}\sum_{l'}\sum_{k,\alpha}\sum_{l'',k'',\gamma}\Phi_{\alpha\beta\gamma}\begin{pmatrix}0 & -l' & l''-l'\\ k & k' & k''\end{pmatrix}$$

$$\times \frac{1}{(m_k m_{k'} m_{k''})^{\frac{1}{2}}} e_\beta\left(k'\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right.\right) e_\alpha\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}'\\ j'\end{matrix}\right.\right) e_\gamma\left(k''\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}''\\ j''\end{matrix}\right.\right)$$

$$\times \exp\{2\pi\mathrm{i}[\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(-l')+\boldsymbol{y}''\cdot\boldsymbol{x}(l''-l')]\},$$

这里我们注意到，因为 $\boldsymbol{y}(h)\cdot\boldsymbol{x}(l')$ 是整数，故 $\boldsymbol{y}(h)$ 对指数因子没有任何贡献. 现在引入 $-l', l''-l'$ 作为求和指数，然后把它们简单地写成 l', l''，我们有

$$\Phi\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}' & \boldsymbol{y}''\\ j & j' & j''\end{pmatrix}=\sum_{k,\alpha}\sum_{l',k',\beta}\sum_{l'',k'',\gamma}\Phi_{\alpha\beta\gamma}\begin{pmatrix}0 & l' & l''\\ k & k' & k''\end{pmatrix}$$

$$\times \frac{1}{(m_k m_{k'} m_{k''})^{\frac{1}{2}}} e_\alpha\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}'\\ j'\end{matrix}\right.\right) e_\beta\left(k'\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right.\right) e_\gamma\left(k''\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}''\\ j''\end{matrix}\right.\right)$$

$$\times \exp\{2\pi\mathrm{i}[\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(l')+\boldsymbol{y}''\cdot\boldsymbol{x}(l'')]\}.$$

同(39.6)式相比较，可见右边部分等于 $\Phi\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}' & \boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}''\\ j' & j & j''\end{pmatrix}$. 换言之，上面的关系式可以写成

$$\Phi\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}' & \boldsymbol{y}''\\ j & j' & j''\end{pmatrix}=\Phi\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}' & \boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}''\\ j' & j & j''\end{pmatrix},$$

这就是所要求的对称关系.

很清楚，上面对三级项所作的论述是普遍适用的. 在展开式(39.2)中第 s 级项的系数具有下面的形式：

$$\frac{1}{s!}\frac{1}{N^{(s-2)/2}}\Delta(\boldsymbol{y}+\boldsymbol{y}+\boldsymbol{y}''+\cdots+\boldsymbol{y}^{(s)})\Phi\begin{bmatrix}\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}' & \cdots & \boldsymbol{y}^{(s)}\\ j & j' & \cdots & j^{(s)}\end{bmatrix}, \tag{39.8}$$

这里

$$\Phi\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}' & \cdots & \boldsymbol{y}^{(s)}\\ j & j' & \cdots & j^{(s)}\end{pmatrix}=\sum_{k,\alpha}\sum_{l',k',\beta}\cdots\sum_{l^{(s)}k^{(s)}\gamma}\Phi_{\alpha\beta\cdots\gamma}\begin{pmatrix}0 & l'\cdots & l^{(s)}\\ k & k'\cdots & k^{(s)}\end{pmatrix}$$

$$\times \frac{1}{(m_k m_{k'}\cdots m_{k^{(s)}})^{\frac{1}{2}}} e_\alpha\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right.\right) e_\beta\left(k'\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}'\\ j'\end{matrix}\right.\right)\cdots e_\gamma\left(k^{(s)}\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}^{(s)}\\ j^{(s)}\end{matrix}\right.\right)$$

$$\times \exp\{2\pi\mathrm{i}[\boldsymbol{y}'\cdot\boldsymbol{x}(l')+\cdots+\boldsymbol{y}^{(s)}\cdot\boldsymbol{x}(l^{(s)})]\}. \tag{39.9}$$

如果 $\boldsymbol{y}+\boldsymbol{y}'+\boldsymbol{y}''+\cdots+\boldsymbol{y}^{(s)}=\boldsymbol{y}(h)$，那么相对 s 组指数，(39.9)式是对称的，并且在

所有情形下系数(39.8)对该指数也都是对称的.而且,鉴于(38.30)式,显然我们有普遍关系

$$\Phi\begin{pmatrix} -\mathbf{y} & -\mathbf{y}' & \cdots & -\mathbf{y}^{(s)} \\ j & j' & \cdots & j^{(s)} \end{pmatrix} = \Phi^*\begin{pmatrix} \mathbf{y} & \mathbf{y}' & \cdots & \mathbf{y}^{(s)} \\ j & j' & \cdots & j^{(s)} \end{pmatrix}. \tag{39.10}$$

由于允许波数的范围是有限的,在展开式(39.2)中唯独保留下来的一级和二级项分别相应于 $\mathbf{y}=\mathbf{0}$ 和 $\mathbf{y}'=-\mathbf{y}$. 在 $\delta\Phi$ 情形,这些项都没什么意义:由于平衡条件 $\left(\Phi_\alpha\binom{l}{k}=\Phi_\alpha(k)=0\right)$,其一级项等于零;二级项化为(38.28). 另一方面,对于电矩和极化率,精确到二级项,有

$$\begin{aligned}\delta M_\alpha &= \sqrt{N}\sum_j M_\alpha\binom{\mathbf{0}}{j}Q\binom{\mathbf{0}}{j} \\ &\quad + \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{y}}^{N}\sum_{j,j'} M_\alpha\begin{pmatrix}\mathbf{y} & -\mathbf{y} \\ j & j'\end{pmatrix}Q\binom{\mathbf{y}}{j}Q\binom{-\mathbf{y}}{j'}+\cdots,\end{aligned} \tag{39.11}$$

$$\begin{aligned}\delta P_{\alpha\beta} &= \sqrt{N}\sum_l P_{\alpha\beta}\binom{\mathbf{0}}{j}Q\binom{\mathbf{0}}{j} \\ &\quad + \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{y}}^{N}\sum_{j,j'} P_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\mathbf{y} & -\mathbf{y} \\ j & j'\end{pmatrix}Q\binom{\mathbf{y}}{j}Q\binom{-\mathbf{y}}{j'}+\cdots,\end{aligned} \tag{39.12}$$

这里可以严格模仿(39.9)式将其中的系数写出来. 利用(23.5)和(23.6)式中引入的符号写出来的零级系数是

$$M_\alpha\binom{\mathbf{0}}{j} = \sum_{k,\beta} M_{\alpha,\beta}(k)\,\frac{1}{\sqrt{m_k}}e_\beta\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}\mathbf{0}\\ j\end{matrix}\right), \tag{39.13}$$

$$P_{\alpha\beta}\binom{\mathbf{0}}{j} = \sum_{k,\beta} M_{\alpha\beta,\gamma}(k)\,\frac{1}{\sqrt{m_k}}e_\gamma\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}\mathbf{0}\\ j\end{matrix}\right), \tag{39.14}$$

而二级系数为

$$\begin{aligned}M_\alpha\begin{pmatrix}\mathbf{y} & -\mathbf{y} \\ j & j'\end{pmatrix} &= \sum_{k,\beta}\sum_{l',k',\gamma} M_{\alpha,\beta\gamma}\begin{pmatrix}0 & l' \\ k & k'\end{pmatrix}\frac{1}{(m_k m_{k'})^{\frac{1}{2}}} \\ &\quad\times e_\beta\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right)e_\gamma\left(k'\,\middle|\,\begin{matrix}-\mathbf{y}\\ j'\end{matrix}\right)\mathrm{e}^{-2\pi i\mathbf{y}\cdot\mathbf{x}(l')} \\ &= \sum_l\sum_{k,\beta}\sum_{k',\gamma} M_{\alpha,\beta\gamma}\begin{pmatrix} & l \\ k & k'\end{pmatrix}\frac{1}{(m_k m_{k'})^{\frac{1}{2}}} \\ &\quad\times e_\beta\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right)e_\gamma\left(k'\,\middle|\,\begin{matrix}-\mathbf{y}\\ j'\end{matrix}\right)\mathrm{e}^{2\pi i\mathbf{y}\cdot\mathbf{x}(l)},\end{aligned} \tag{39.15}$$

$$\begin{aligned}P_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\mathbf{y} & -\mathbf{y} \\ j & j'\end{pmatrix} &= \sum_{k,\gamma}\sum_{l',k',\lambda} P_{\alpha\beta,\gamma\lambda}\begin{pmatrix}0 & l' \\ k & k'\end{pmatrix}\frac{1}{(m_k m_{k'})^{\frac{1}{2}}} \\ &\quad\times e_\gamma\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right)e_\lambda\left(k'\,\middle|\,\begin{matrix}-\mathbf{y}\\ j'\end{matrix}\right)\mathrm{e}^{-2\pi i\mathbf{y}\cdot\mathbf{x}(l')}\end{aligned}$$

$$= \sum_{l} \sum_{k,\gamma} \sum_{k',\lambda} P_{\alpha\beta,\gamma\lambda}\begin{pmatrix} l \\ k\,k' \end{pmatrix}$$

$$\times \frac{1}{(m_k m_{k'})^{\frac{1}{2}}} e_\gamma\left(k \middle| \begin{matrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{matrix}\right) e_\lambda\left(k' \middle| \begin{matrix} -\boldsymbol{y} \\ j' \end{matrix}\right) \mathrm{e}^{2\pi i \boldsymbol{y}\cdot \boldsymbol{x}(l)}. \tag{39.16}$$

对于二级系数,我们有以下对称关系:

$$M_\alpha\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y} \\ j & j' \end{pmatrix} = M_\alpha\begin{pmatrix} -\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y} \\ j' & j \end{pmatrix} = M_\alpha^*\begin{pmatrix} -\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y} \\ j & j' \end{pmatrix}, \tag{39.17}$$

$$P_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y} \\ j & j' \end{pmatrix} = P_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} -\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y} \\ j' & j \end{pmatrix} = P_{\alpha\beta}^*\begin{pmatrix} -\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y} \\ j & j' \end{pmatrix}. \tag{39.18}$$

在写展开式(39.2)时,我们仅仅利用了晶格具有周期结构的条件.因此对于均匀形变的晶格,可以利用同样的展开式.也就是说,如果我们用(39.3)式表示均匀形变位形中的核位移,那么相应的 Φ 的变化可以写成类似的展开式:

$$\delta\Phi^{\text{def}} = \sqrt{N}\sum_{\boldsymbol{y},j}^{N} \Delta(\boldsymbol{y})\Phi^{\text{def}}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix} Q\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix}$$

$$+ \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{y},j}^{N}\sum_{\boldsymbol{y}',j'}^{N} \Delta(\boldsymbol{y}+\boldsymbol{y}')\Phi^{\text{def}}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}' \\ j & j' \end{pmatrix} Q\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix} Q\begin{pmatrix} \boldsymbol{y}' \\ j' \end{pmatrix}$$

$$+ \frac{1}{6\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{y},j}^{N}\sum_{\boldsymbol{y}',j'}^{N}\sum_{\boldsymbol{y}'',j''}^{N} \Delta(\boldsymbol{y}+\boldsymbol{y}'+\boldsymbol{y}'')$$

$$\times \Phi^{\text{def}}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}' & \boldsymbol{y}'' \\ j & j' & j'' \end{pmatrix} Q\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix} Q\begin{pmatrix} \boldsymbol{y}' \\ j' \end{pmatrix} Q\begin{pmatrix} \boldsymbol{y}'' \\ j'' \end{pmatrix} + \cdots, \tag{39.19}$$

这里的系数具有与上面的讨论相同的对称性质,它们与形变位形下所取的 Φ 的导数由下式关联起来:

$$\Phi^{\text{def}}\begin{bmatrix} \boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}' & \cdots & \boldsymbol{y}^{(s)} \\ j & j' & \cdots & j^{(s)} \end{bmatrix} = \sum_{k,\alpha}\sum_{l',k',\beta}\cdots\sum_{l^{(s)},k^{(s)},\gamma} \Phi^{\text{def}}_{\alpha\beta\cdots\gamma}\begin{pmatrix} 0 & l' & \cdots & l^{(s)} \\ k & k' & \cdots & k^{(s)} \end{pmatrix}$$

$$\times \frac{1}{(m_k m_{k'}\cdots m_{k^{(s)}})^{\frac{1}{2}}} e_\alpha\left(k \middle| \begin{matrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{matrix}\right) e_\beta\left(k' \middle| \begin{matrix} \boldsymbol{y}' \\ j' \end{matrix}\right) \cdots e_\gamma\left(k^{(s)} \middle| \begin{matrix} \boldsymbol{y}^{(s)} \\ j^{(s)} \end{matrix}\right)$$

$$\times \exp\{2\pi i[\boldsymbol{y}'\cdot\boldsymbol{x}(l') + \cdots + \boldsymbol{y}^{(s)}\cdot\boldsymbol{x}(l^{(s)})]\}. \tag{39.20}$$

40 归一化哈密顿量

正像我们曾经看到的那样(第 17 节),为了获得一个体系的依赖于某些宏观参数的自由能,我们需要把哈密顿量表示成宏观参数和某些内坐标 q_j 的级数.描述热运动的内坐标将这样选取,使得当宏观参数变为零时(~不存在外应力时的平衡位形),它们化为简正坐标.当考虑弹性应变晶格时,我们不能直接引进应变参数

$\bar{u}_{\alpha\beta}\equiv\bar{u}_{\beta\alpha}$作为宏观参数；因为那样就不可能明确地写出哈密顿量. 相反，我们必须开始利用形变参数 $u_{\alpha\beta}$. 以 $u_{\alpha\beta}$作为宏观参数，可以把 q_j 看做某种坐标，用来进一步说明在 $u_{\alpha\beta}$描述的应变位形中的核位移 $\boldsymbol{u}\binom{l}{k}$. 显然，利用关系式(39.3)我们可以选取内坐标，亦即

$$\boldsymbol{u}\binom{l}{k}=\frac{1}{(Nm_k)^{\frac{1}{2}}}\sum_{\boldsymbol{y},j}^{N}Q\binom{\boldsymbol{y}}{j}e\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right.\right)\mathrm{e}^{2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(l)},\tag{40.1}$$

这里选取相应的实数坐标 $Q\binom{\boldsymbol{0}}{j}$和 $q_\lambda\binom{\boldsymbol{y}}{j}$$\left(\boldsymbol{y}\neq\boldsymbol{0}\right.$，由(38.33)把它与 $Q\binom{\boldsymbol{y}}{j}$联系起来$\left.\right)$作为内坐标 q_j.

可把复数坐标 $Q\binom{\boldsymbol{y}}{j}$暂时看做内坐标. 我们的任务是把哈密顿量表示成 $u_{\alpha\beta}$和 $Q\binom{\boldsymbol{y}}{j}$的级数，并假定该晶格首先受到一个由 $u_{\alpha\beta}$描述的外应变，然后原子核按照(40.1)式进一步发生位移. 正像在第 17 节中那样，我们仅考虑到宏观参数和坐标 $Q\binom{\boldsymbol{y}}{j}$的二级项.

首先考虑 Φ 中依赖于坐标 $Q\binom{\boldsymbol{y}}{j}$的部分. 由均匀形变位形 $u_{\alpha\beta}$所发生的位移(40.1)式，导致了 Φ 的这部分变化；如果在(39.19)和(39.20)式中的形变位形被解释为由 $u_{\alpha\beta}$所描述的位形的话，在归一化到 N 个晶格元胞之后，这部分 Φ 值就等于(39.19)式给出的表达式 $\delta\Phi^{\mathrm{def}}$. 利用核位移(36.4)式，我们有

$$\begin{aligned}\Phi^{\mathrm{def}}_{\alpha\beta\cdots}\begin{pmatrix}0 & l' & \cdots\\ k & k' & \cdots\end{pmatrix}&=\Phi_{\alpha\beta\cdots}\begin{pmatrix}0 & l' & \cdots\\ k & k' & \cdots\end{pmatrix}+\sum_{\bar{l},\mu}\Phi_{\mu\alpha\beta\cdots}\begin{pmatrix}\bar{l} & 0 & l' & \cdots\\ \bar{k} & k & k' & \cdots\end{pmatrix}\\ &\quad\times\sum_{\gamma}u_{\mu\gamma}x_\gamma\binom{\bar{l}}{\bar{k}}+\frac{1}{2}\sum_{\bar{l},\mu}\sum_{\bar{l}',\mu}\Phi_{\mu\nu\alpha\beta\cdots}\begin{pmatrix}\bar{l} & \bar{l}' & 0 & l' & \cdots\\ \bar{k} & \bar{k}' & k & k' & \cdots\end{pmatrix}\\ &\quad\times\left\{\sum_{\gamma}u_{\mu\gamma}x_\gamma\binom{\bar{l}}{\bar{k}}\right\}\left\{\sum_{\lambda}u_{\nu\lambda}x_\lambda\binom{\bar{l}'}{\bar{k}'}\right\}+\cdots.\end{aligned}\tag{40.2}$$

把右边看做对参数 $u_{\alpha\beta}$的级数展开，相应的系数就可以看成是 Φ 的导数的某种变换，通过乘以晶格矢量，诸如 $x_\gamma\binom{\bar{l}}{\bar{k}}$，接着对指数$\binom{\bar{l}}{\bar{k}}$求和，即可获得. 利用短横线代替 Φ 的导数中求和指数，把由晶格矢量引进的本来就属于求和指数的那些笛卡儿指数括起来，就可以把上面提到的这样的变换表示出来. 利用这种约定，可以把(40.2)式写成 $u_{\alpha\beta}$的如下展开式：

$$\Phi^{\mathrm{def}}_{\alpha\beta\cdots}\begin{pmatrix}0 & l' & \cdots\\ k & k' & \cdots\end{pmatrix}=\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}0 & l' & \cdots\\ k & k' & \cdots\end{pmatrix}+\sum_{\mu,\gamma}\Phi_{(\mu\gamma)\alpha\beta\cdots}\begin{pmatrix}- & 0 & l' & \cdots\\ - & k & k' & \cdots\end{pmatrix}u_{\mu\gamma}$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{\mu,\gamma}\sum_{\nu,\lambda}\Phi_{(\mu\gamma)(\nu\lambda)\alpha\beta\cdots}\begin{pmatrix}- & - & 0 & l' & \cdots\\ - & - & k & k' & \cdots\end{pmatrix}u_{\mu\gamma}u_{\nu\lambda}+\cdots. \tag{40.3}$$

把(40.3)式代入(39.20)式，再把后者代入(39.19)式，我们就获得了以 $u_{\alpha\beta}$ 和 $Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}$ 的级数形式所表示的 $\delta\Phi^{\text{def}}$. 若把关系式(39.20)和(39.9)看做定义了一种变换，把指数 $\alpha\beta\cdots\begin{pmatrix}0 & l' & \cdots\\ k & k' & \cdots\end{pmatrix}$ 全部变为指数 $\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}' & \cdots\\ j & j' & \cdots\end{pmatrix}$，那么就为系数取得一个适宜的表示方法. 借助这样的理解，我们可以把展开式写成

$$\begin{aligned}
\delta\Phi^{\text{def}} &= \sqrt{N}\sum_{\alpha,\beta}\sum_{j}\Phi_{(\alpha\beta)}\begin{pmatrix}- & \mathbf{0}\\ - & j\end{pmatrix}u_{\alpha\beta}Q\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}\\
&+\frac{\sqrt{N}}{2}\sum_{\alpha,\beta}\sum_{\gamma,\lambda}\sum_{j}\Phi_{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)}\begin{pmatrix}- & - & \mathbf{0}\\ - & - & j\end{pmatrix}u_{\alpha\beta}u_{\gamma\lambda}Q\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}\\
&+\frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{y}}^{N}\sum_{j}\omega^{2}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}Q\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}\\
&+\frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta}\sum_{\boldsymbol{y}}^{N}\sum_{j,j'}\Phi_{(\alpha\beta)}\begin{pmatrix}- & \boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ - & j & j'\end{pmatrix}u_{\alpha\beta}Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}Q\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y}\\ j'\end{pmatrix}\\
&+\frac{1}{4}\sum_{\alpha,\beta}\sum_{\gamma,\lambda}\sum_{\boldsymbol{y}}^{N}\sum_{j,j'}\Phi_{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)}\begin{pmatrix}- & - & \boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ - & - & j & j'\end{pmatrix}\\
&\times u_{\alpha\beta}u_{\gamma\lambda}Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}Q\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y}\\ j'\end{pmatrix}+\cdots.
\end{aligned} \tag{40.4}$$

这种系统的系数表示法直接地导致它们与 Φ 的导数的关系；例如

$$\begin{aligned}
&\Phi_{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)}\begin{pmatrix}- & - & \boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ - & - & j & j'\end{pmatrix}\\
&=\sum_{\bar{l},\bar{k}}\sum_{\bar{l}',\bar{k}'}\sum_{k,\mu}\sum_{l',k',\nu}\Phi_{\alpha\gamma\mu\nu}\begin{pmatrix}\bar{l} & \bar{l}' & 0 & l'\\ \bar{k} & \bar{k}' & k & k'\end{pmatrix}x_{\beta}\begin{pmatrix}\bar{l}\\ \bar{k}\end{pmatrix}x_{\lambda}\begin{pmatrix}\bar{l}'\\ \bar{k}'\end{pmatrix}\\
&\times\frac{1}{(m_k m_{k'})^{\frac{1}{2}}}e_{\mu}\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right)e_{\nu}\left(k'\,\middle|\,\begin{matrix}-\boldsymbol{y}\\ j'\end{matrix}\right)\mathrm{e}^{-2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(l')}.
\end{aligned} \tag{40.5}$$

为了获得总能量，我们必须把 $u_{\alpha\beta}$ 所描述的均匀位形中的能量加到(40.4)式中. 正如我们曾经在上一章(第 25 节)所强调的那样，对 Φ 的直接展开法并没有给出一个确定的均匀形变能量密度值. 这个困难来自下面的事实：在外应变中核位移随核与原点的距离而增加是不确定的，并且它不满足周期性条件；因此，对位移(40.1)式所曾使用的归一化过程不再能用.

但是，借助上一章中利用长波法导出的弹性常数(围绕静态平衡位形 X^0)，可以获得外应变引起的能量密度. 由弹性常数，我们构成应变能函数

$$\frac{1}{2}\sum_{\alpha,\gamma}\sum_{\beta,\lambda}c_{\alpha\gamma,\beta\lambda}u_{\alpha\gamma}u_{\beta\lambda}. \tag{40.6}$$

这个表达式不仅包含着由 $u_{\alpha\beta}$所描述的外应变产生的能量，而且也含有由外应变感生的内应变能量(是负的!). 内应变的贡献可按下面的办法消除掉. 鉴于对一级方程(26.18)的物理解释，很容易看出，在弹性常数的表达式(见(27.26)式)中

$$c_{\alpha\gamma,\beta\lambda}=[\alpha\beta,\gamma\lambda]+[\beta\gamma,\alpha\lambda]-[\beta\lambda,\alpha\gamma]+(\alpha\gamma,\beta\lambda), \tag{40.7}$$

只有$(\alpha\gamma,\beta\lambda)$项是由感应的内应变产生的. 如果内应变受到抑制，这一项就去掉了，而方括号保留下来，不受影响. 因此，把$(\alpha\gamma,\beta\lambda)$自(40.7)式中去掉，把结果代入(40.6)式中，我们得到由外应力产生的能量密度具有以下形式：

$$\frac{1}{2}\sum_{\alpha,\gamma}\sum_{\beta,\lambda}\{[\alpha\beta,\gamma\lambda]+[\beta\gamma,\alpha\lambda]-[\beta\lambda,\alpha\gamma]\}u_{\alpha\gamma}u_{\beta\gamma}. \tag{40.8}$$

用 ϕ_0 表示未形变晶格单位元胞的能量，把(40.4)，(40.8)式和 $N\phi_0$ 相加，我们求得 N 个元胞的总势能

$$\begin{aligned}
&N\phi_0+\frac{1}{2}Nv_a\sum_{\alpha,\gamma}\sum_{\beta,\lambda}\{[\alpha\beta,\gamma\lambda]+[\beta\gamma,\alpha\lambda]-[\beta\lambda,\alpha\gamma]\}u_{\alpha\gamma}u_{\beta\lambda}\\
&\quad+\sqrt{N}\sum_{\alpha,\beta}\sum_{j}\Phi_{(\alpha\beta)}\begin{pmatrix}-\mathbf{0}\\-j\end{pmatrix}u_{\alpha\beta}Q\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\j\end{pmatrix}\\
&\quad+\frac{\sqrt{N}}{2}\sum_{\alpha,\beta}\sum_{\gamma,\lambda}\sum_{j}\Phi_{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)}\begin{pmatrix}-\,-\,\mathbf{0}\\-\,-\,j\end{pmatrix}u_{\alpha\beta}u_{\gamma\lambda}Q\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\j\end{pmatrix}\\
&\quad+\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{y}}^{N}\sum_{j}\omega^2\begin{pmatrix}\mathbf{y}\\j\end{pmatrix}Q\begin{pmatrix}\mathbf{y}\\j\end{pmatrix}Q\begin{pmatrix}-\mathbf{y}\\j\end{pmatrix}\\
&\quad+\frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta}\sum_{\mathbf{y}}^{N}\sum_{j,j'}\Phi_{(\alpha\beta)}\begin{pmatrix}-\,\mathbf{y}\,-\mathbf{y}\\-\,j\;\;j'\end{pmatrix}u_{\alpha\beta}Q\begin{pmatrix}\mathbf{y}\\j\end{pmatrix}Q\begin{pmatrix}-\mathbf{y}\\j'\end{pmatrix}\\
&\quad+\frac{1}{4}\sum_{\alpha,\beta}\sum_{\gamma,\lambda}\sum_{\mathbf{y}}^{N}\sum_{j,j'}\Phi_{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)}\begin{pmatrix}-\,-\,\mathbf{y}\,-\mathbf{y}\\-\,-\,j\;\;j'\end{pmatrix}\\
&\quad\times u_{\alpha\beta}u_{\gamma\lambda}Q\begin{pmatrix}\mathbf{y}\\j\end{pmatrix}Q\begin{pmatrix}-\mathbf{y}\\j'\end{pmatrix}+\cdots.
\end{aligned} \tag{40.9}$$

我们可以回想起，方括号是利用 Φ 的二阶导数由(26.5)和(26.32)式定义的；把这些公式合并起来，有

$$[\alpha\beta,\gamma\lambda]=\frac{-1}{2v_a}\sum_{l}\sum_{k,k'}\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}l\\kk'\end{pmatrix}x_\gamma\begin{pmatrix}l\\kk'\end{pmatrix}x_\lambda\begin{pmatrix}k\\kk'\end{pmatrix}. \tag{40.10}$$

如果存在一个电场，我们就必须把核运动和电场之间的有效相互作用项包含进哈密顿量中. 利用普拉切克近似(第 20 节)立刻会证明，为了重新得到振动态(处于电子基态)的正确的本征值(18.11)式，相互作用项必须具有形式

$$-\sum_{\alpha}M_\alpha(X)E_\alpha-\frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta}P_{\alpha\beta}(0,X)E_\alpha E_\beta. \tag{40.11}$$

把相互作用项具体地表示成 $u_{\alpha\beta}$,$\boldsymbol{E}$ 和 $Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}$ 的级数之后，我们可以把它看成是两部分贡献之和，也就是，由 $u_{\alpha\beta}$ 描述的均匀位形中相互作用项和离开均匀位形的位移(40.1)式所产生的另一部分贡献. 利用获得(40.4)式时所用的步骤，可以直接将后者写出来：

$$
\begin{aligned}
&-\sqrt{N}\sum_{\alpha}M_{\alpha}\begin{pmatrix}\boldsymbol{0}\\ j\end{pmatrix}E_{\alpha}Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{0}\\ j\end{pmatrix}-\frac{\sqrt{N}}{2}\sum_{\alpha,\beta}P_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{0}\\ j\end{pmatrix}E_{\alpha}E_{\beta}Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{0}\\ j\end{pmatrix}\\
&-\sqrt{N}\sum_{\alpha}\sum_{\beta,\gamma}M_{\alpha,(\beta\gamma)}\begin{pmatrix}-\boldsymbol{0}\\ -j\end{pmatrix}E_{\alpha}u_{\beta\gamma}Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{0}\\ j\end{pmatrix}\\
&-\frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{y}}^{N}\sum_{j,j'}\sum_{\alpha}M_{\alpha}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j'\end{pmatrix}E_{\alpha}Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}Q\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y}\\ j'\end{pmatrix}\\
&-\frac{1}{4}\sum_{\boldsymbol{y}}^{N}\sum_{j,j'}\sum_{\alpha,\beta}P_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j'\end{pmatrix}E_{\alpha}E_{\beta}Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}Q\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y}\\ j'\end{pmatrix}\\
&-\frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{y}}^{N}\sum_{j,j'}\sum_{\alpha}\sum_{\beta,\gamma}M_{\alpha,(\beta\gamma)}\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ -j & j'\end{pmatrix}\\
&\times E_{\alpha}u_{\beta\gamma}Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}Q\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y}\\ j'\end{pmatrix}+\cdots
\end{aligned}
\tag{40.12}
$$

这里的系数是电矩导数和极化率导数的某种变换，这些变换可用与势函数情况相同的方式来确定；例如，

$$
\begin{aligned}
M_{\alpha,(\beta\gamma)}\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ -j & j'\end{pmatrix}=&\sum_{l,k}\sum_{k,\mu}\sum_{l',k',\nu}M_{\alpha,\beta\mu\nu}\begin{pmatrix}\bar{l} & 0 & l'\\ \bar{k} & k & k'\end{pmatrix}x_{\gamma}\begin{pmatrix}\bar{l}\\ \bar{k}\end{pmatrix}\\
&\times\frac{1}{(m_k m_{k'})^{\frac{1}{2}}}e_{\mu}\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right.\right)e_{\nu}\left(k'\left|\begin{matrix}-\boldsymbol{y}\\ j'\end{matrix}\right.\right)\mathrm{e}^{-2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(l')}.
\end{aligned}
\tag{40.13}
$$

因为 $\boldsymbol{E}$ 的分量像 $u_{\alpha\beta}$ 一样是宏观参数，为了与所希望的精度一致，在 $\boldsymbol{M}(X)$ 中我们只需考虑到 $u_{\alpha\beta}$ 的一级项，而在 $P_{\alpha\beta}(0,X)$ 中，我们可以把所有的与 $u_{\alpha\beta}$ 有关的项都忽略掉.

在 $u_{\alpha\beta}$ 所描述的均匀位形的相互作用项中，我们把与 $u_{\alpha\beta}$ 无关的部分写出如下：

$$
-N\sum_{\alpha}\mu_{\alpha}^{0}E_{\alpha}-\frac{N}{2}\sum_{\alpha\beta}p_{\alpha\beta}^{0}E_{\alpha}E_{\beta},
\tag{40.14}
$$

这里 μ_{α}^{0} 和 $p_{\alpha\beta}^{0}$ 分别是未形变位形 X^{0} 中单位元胞的电矩和电子极化率. 除了(40.14)式以外，我们必须考虑的仅仅是 $\boldsymbol{M}(X)$ 中 $u_{\alpha\beta}$ 的线性项，所有其他项都是这些宏观参数的三级和更高级项. 利用位移(36.4)式，我们求得 $\boldsymbol{M}(X)$ 中 $u_{\alpha\beta}$ 的线性项：

$$
\begin{aligned}
\sum_{l,k,\beta}M_{\alpha,\beta}\begin{pmatrix}l\\ k\end{pmatrix}\sum_{\gamma}u_{\beta\gamma}x_{\gamma}\begin{pmatrix}l\\ k\end{pmatrix}=&\sum_{l,\beta,\gamma}u_{\beta\gamma}x_{\gamma}(l)\sum_{k}M_{\alpha,\beta}(k)\\
&+\sum_{l}\sum_{\beta,\gamma}u_{\beta\gamma}\sum_{k}M_{\alpha,\beta}(k)x_{\gamma}(k).
\end{aligned}
\tag{40.15}
$$

由于不变性关系(23.24),右边第一项恒等于零;另一方面,第二项表明,第一个元胞对电矩的贡献是

$$\sum_{\beta,\gamma} u_{\beta\gamma} \sum_k M_{\alpha,\beta}(k) x_\gamma(k). \tag{40.16}$$

对 N 个元胞相应的能量为

$$-N \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \Big\{ \sum_k M_{\alpha,\beta}(k) x_\gamma(k) \Big\} E_\alpha u_{\beta\gamma}. \tag{40.17}$$

把(40.12),(40.14)和(40.17)式相加,归一化到 N 个晶格元胞,对相互作用项得到下面的表达式:

$$\begin{aligned}
&-N\sum_\alpha \mu_\alpha^0 E_\alpha - \frac{N}{2}\sum_{\alpha,\beta} p_{\alpha\beta}^0 E_\alpha E_\beta - N\sum_{\alpha,\beta,\gamma}\Big\{\sum_k M_{\alpha,\beta}(k)x_\gamma(k)\Big\}E_\alpha u_{\beta\gamma} \\
&-\sqrt{N}\sum_\alpha M_\alpha\binom{\mathbf{0}}{j}E_\alpha Q\binom{\mathbf{0}}{j} - \frac{\sqrt{N}}{2}\sum_{\alpha,\beta}P_{\alpha\beta}\binom{\mathbf{0}}{j}E_\alpha E_\beta Q\binom{\mathbf{0}}{j} \\
&-\sqrt{N}\sum_\alpha\sum_{\beta,\gamma}M_{\alpha,(\beta\gamma)}\binom{-\mathbf{0}}{-j}E_\alpha u_{\beta\gamma}Q\binom{\mathbf{0}}{j} \\
&-\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{y}}^{N}\sum_{j,j'}\sum_\alpha M_\alpha\begin{pmatrix}\mathbf{y} & -\mathbf{y}\\ j & j'\end{pmatrix}E_\alpha Q\binom{\mathbf{y}}{j}Q\binom{-\mathbf{y}}{j'} \\
&-\frac{1}{4}\sum_{\mathbf{y}}^{N}\sum_{j,j'}\sum_{\alpha,\beta}P_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\mathbf{y} & -\mathbf{y}\\ j & j'\end{pmatrix}E_\alpha E_\beta Q\binom{\mathbf{y}}{j}Q\binom{-\mathbf{y}}{j'} \\
&-\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{y}}^{N}\sum_{j,j'}\sum_\alpha\sum_{\beta,\gamma}M_{\alpha,(\beta\gamma)}\begin{pmatrix}-\mathbf{y} & -\mathbf{y}\\ -j & j'\end{pmatrix} \\
&\times E_\alpha u_{\beta\gamma}Q\binom{\mathbf{y}}{j}Q\binom{-\mathbf{y}}{j'}.
\end{aligned} \tag{40.18}$$

这些动能(38.29)式、势能(40.9)式和相互作用能(40.18)式之和是存在电场时均匀应变晶格的归一化哈密顿量.

41 自 由 能

仿照(17.2)式,把哈密顿量分成几部分,在现在的情形,我们可将其写成

$$\left.\begin{aligned}
H_0 &= N\phi_0 + \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{y}}^{\frac{1}{2}N}\sum_j\sum_\lambda\Big\{P_\lambda^2\binom{\mathbf{y}}{j} + \omega^2\binom{\mathbf{y}}{j}q_\lambda^2\binom{\mathbf{y}}{j}\Big\}, \\
H_1 &= \sum_{\alpha,\beta} g^{(\alpha\beta)}(q)u_{\alpha\beta} + \sum_\alpha g^\alpha(q)E_\alpha, \\
H_2 &= \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta} g^{\alpha\beta}(q)E_\alpha E_\beta + \sum_\alpha\sum_{\beta,\gamma} g^{\alpha(\beta\gamma)}(q)E_\alpha u_{\beta\gamma} \\
&\quad + \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta}\sum_{\gamma,\lambda} g^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)}(q)u_{\alpha\beta}u_{\gamma\lambda},
\end{aligned}\right\} \tag{41.1}$$

这里,就像第 17 节中那样:

$$g^{\alpha\beta}=g^{\beta\alpha},\quad g^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)}=g^{(\gamma\lambda)(\alpha\beta)}. \tag{41.2}$$

所有的 g 系数都是下面形式的级数:

$$g=g_0+\sum_j g_j Q\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}+\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{y}}^{N}\sum_{j,j'} g\begin{pmatrix}\mathbf{y} & -\mathbf{y}\\ j & j'\end{pmatrix} Q\begin{pmatrix}\mathbf{y}\\ j\end{pmatrix} Q\begin{pmatrix}-\mathbf{y}\\ j'\end{pmatrix}+\cdots. \tag{41.3}$$

从(40.9)和(40.18)式中可以把级数中的系数直接辨认出来;对各种情形其系数列出如下:

$$\left.\begin{aligned}
&g_0^{\alpha}=-N\mu_\alpha^0,\quad g_0^{(\alpha\beta)}=0,\\
&g_j^{\alpha}=-\sqrt{N}M_\alpha\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix},\quad g_j^{(\alpha\beta)}=\sqrt{N}\Phi_{(\alpha\beta)}\begin{pmatrix}-\mathbf{0}\\ -j\end{pmatrix},\\
&g^{\alpha}\begin{pmatrix}\mathbf{y} & -\mathbf{y}\\ j & j'\end{pmatrix}=-M_\alpha\begin{pmatrix}\mathbf{y} & -\mathbf{y}\\ j & j'\end{pmatrix},\\
&g^{(\alpha\beta)}\begin{pmatrix}\mathbf{y} & -\mathbf{y}\\ j & j'\end{pmatrix}=\Phi_{(\alpha\beta)}\begin{pmatrix}-\mathbf{y} & -\mathbf{y}\\ -j & j'\end{pmatrix},\\
&g_0^{\alpha\beta}=-Np_{\alpha\beta}^0,\quad g_0^{\alpha(\beta\gamma)}=-N\sum_k M_{\alpha,\beta}(k)x_\gamma(k),\\
&g_0^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)}=\{[\alpha\gamma,\beta\lambda]+[\beta\gamma,\alpha\lambda]\\
&\qquad-[\gamma\lambda,\alpha\beta]\}Nv_a=g_0^{(\gamma\lambda)(\alpha\beta)}\quad\text{(见(27.25)式)},\\
&g_j^{\alpha\beta}=-\sqrt{N}P_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix},\\
&g_j^{\alpha(\beta\gamma)}=-\sqrt{N}M_{\alpha,(\beta\gamma)}\begin{pmatrix}-\mathbf{0}\\ -j\end{pmatrix},\\
&g_j^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)}=\sqrt{N}\Phi_{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)}\begin{pmatrix}-&-\mathbf{0}\\ -&-j\end{pmatrix},\\
&g^{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\mathbf{y} & -\mathbf{y}\\ j & j'\end{pmatrix}=-P_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\mathbf{y} & -\mathbf{y}\\ j & j'\end{pmatrix},\\
&g^{\alpha(\beta\gamma)}=-M_{\alpha,(\beta\gamma)}\begin{pmatrix}-\mathbf{y} & -\mathbf{y}\\ -j & j'\end{pmatrix},\\
&g^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)}\begin{pmatrix}\mathbf{y} & -\mathbf{y}\\ j & j'\end{pmatrix}=\Phi_{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)}\begin{pmatrix}-&-\mathbf{y} & -\mathbf{y}\\ -&-j & j'\end{pmatrix}.
\end{aligned}\right\} \tag{41.4}$$

所有的二级系数都满足关系式

$$g\begin{pmatrix}\mathbf{y} & -\mathbf{y}\\ j & j'\end{pmatrix}=g\begin{pmatrix}-\mathbf{y} & \mathbf{y}\\ j' & j\end{pmatrix}, \tag{41.5}$$

$$g^*\begin{pmatrix}\mathbf{y} & -\mathbf{y}\\ j & j'\end{pmatrix}=g\begin{pmatrix}-\mathbf{y} & \mathbf{y}\\ j & j'\end{pmatrix}. \tag{41.6}$$

利用类似第 39 节中的论证，这些关系式都可以逐一得到证明. 更一般地，从矩的考虑将证明，这些关系式作为下述关系式的直接结果而出现：

$$\Phi^{\mathrm{def}}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j'\end{pmatrix}=\Phi^{\mathrm{def}}\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}\\ j' & j\end{pmatrix}=\left\{\Phi^{\mathrm{def}}\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}\\ j & j'\end{pmatrix}\right\}^{*}, \tag{41.7}$$

对任何诸如 $u_{\alpha\beta}$ 所描述的均匀形变位形，这些关系式都是有效的，并且对 $\boldsymbol{M}(X)$ 的导数和 $P_{\alpha\beta}(0,X)$ 的导数也有类似的关系式；这是因为二级 g 系数本质上是 $\Phi^{\mathrm{def}}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j'\end{pmatrix}$ 等的展开系数，可以表示为参数 $u_{\alpha\beta}$ 的级数.

当利用实数坐标 $Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{0}\\ j\end{pmatrix}$ 和 $q_\lambda\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}$（$\boldsymbol{y}\neq\boldsymbol{0}$，请看(38.33)，(38.34)式）来表示时，显然(41.3)式采取下面的形式：

$$\begin{aligned}g&=g_0+\sum_j g_j Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{0}\\ j\end{pmatrix}\\&\quad+\frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{y}}^{\frac{1}{2}N}\sum_{j,j'}\sum_{\lambda,\lambda'}g_{\lambda\lambda'}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\,j'\end{pmatrix}q_\lambda\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}q_{\lambda'}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j'\end{pmatrix},\end{aligned} \tag{41.8}$$

也就是说，线性项依赖于 $Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{0}\\ j\end{pmatrix}$，而二级项是 $q_\lambda\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}$ 的乘积（或 $Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{0}\\ j\end{pmatrix}$ 的乘积，在(41.8)式中未显含地表明），这里 $q_\lambda\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}$ 属于波数 $\boldsymbol{y}$. 在现在的情形，$Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{0}\\ j\end{pmatrix}$ 和 $q_\lambda\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}$ 都相当于在第 17 节中由 q_j 表示的内坐标；因此(41.8)式完全与展开式(17.3)等价. 利用(41.8)式代替(17.3)式，我们可以把自由能中的系数公式(17.26)改写成下面的形式：

$$A^0=N\phi_0+2kT\sum_{\boldsymbol{y}}^{N/2}\sum_j\ln\left\{2\sinh\frac{1}{2}\beta\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}\right\},$$

$$A^s=g_0^s+\frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{y}}^{N/2}\sum_j\overline{q^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}}\sum_\lambda g_{\lambda\lambda}^s\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\,j\end{pmatrix},$$

$$\begin{aligned}A^{st}&=g_0^{st}-\sum_j\left[\omega\begin{pmatrix}\boldsymbol{0}\\ j\end{pmatrix}\right]^{-2}g_j^s g_j^t\\&\quad+\sum_{\boldsymbol{y}}^{\frac{1}{2}N}\sum_j\left\{\frac{1}{2}\overline{q^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}}\sum_\lambda g_{\lambda\lambda}^{st}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\,j\end{pmatrix}\right.\\&\quad\left.-\frac{\overline{q^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}}}{4\omega^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}}\sum_\lambda g_{\lambda\lambda}^s\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\,j\end{pmatrix}g_{\lambda\lambda}^t\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\,j\end{pmatrix}\right\}+\frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{y}}^{\frac{1}{2}N}\sum_{j,\lambda}\sum_{j',\lambda'}{}'\end{aligned}$$

$$\times \frac{\overline{q^2\binom{\boldsymbol{y}}{j}}}{\omega^2\binom{\boldsymbol{y}}{j}-\omega^2\binom{\boldsymbol{y}}{j'}} g^s_{\lambda\lambda'}\binom{\boldsymbol{y}}{j\,j'} g^t_{\lambda\lambda'}\binom{\boldsymbol{y}}{j\,j'}$$

$$-\frac{1}{4kT}\sum_{\boldsymbol{y}}^{\frac{1}{2}N}\sum_{j}\left\{\left[\overline{q^2\binom{\boldsymbol{y}}{j}}\right]^2-\frac{\hbar^2}{4\omega^2\binom{\boldsymbol{y}}{j}}\right\}$$

$$\times \sum_{\lambda} g^s_{\lambda\lambda}\binom{\boldsymbol{y}}{j\,j} g^t_{\lambda\lambda}\binom{\boldsymbol{y}}{j\,j}, \tag{41.9}$$

这里指数 s 和 t 或者代表单个指数,或者代表一对指数,这要看它们指的是电场分量还是形变参数. 在写出(41.9)式时,我们曾考虑了这样的事实:频率 $\omega\binom{\boldsymbol{y}}{j}$ 与 λ 指数无关,因此 $\beta\binom{\boldsymbol{y}}{j}$ 和 $\overline{q^2\binom{\boldsymbol{y}}{j}}$ 也与 λ 指数无关:

$$\left.\begin{aligned}\beta\binom{\boldsymbol{y}}{j} &= \hbar\omega\binom{\boldsymbol{y}}{j}/kT,\\ \overline{q^2\binom{\boldsymbol{y}}{j}} &= \frac{\hbar}{2\omega\binom{\boldsymbol{y}}{j}}\coth\left\{\frac{\hbar\omega\binom{\boldsymbol{y}}{j}}{2kT}\right\}.\end{aligned}\right\} \tag{41.10}$$

为了借助(41.4)式具体计算 A^0, A^s, A^{st},必须利用二级系数 $g\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j'\end{pmatrix}$ 来表示(41.9)式中的二级系数. 把(41.8)式同(41.3)式相比较,得到下面的恒等式:

$$\sum_{\lambda,\lambda'} g_{\lambda\lambda'}\binom{\boldsymbol{y}}{j\,j'} q_\lambda\binom{\boldsymbol{y}}{j} q_{\lambda'}\binom{\boldsymbol{y}}{j'}$$

$$= g\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j'\end{pmatrix} Q\binom{\boldsymbol{y}}{j} Q\binom{-\boldsymbol{y}}{j'} + g\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}\\ j & j'\end{pmatrix} Q\binom{-\boldsymbol{y}}{j} Q\binom{\boldsymbol{y}}{j'}. \tag{41.11}$$

利用(38.33)和(38.34)式把右边的复数坐标用实数坐标 $q_\lambda\binom{\boldsymbol{y}}{j}$ 来表示,然后把(41.11)式两边相应的系数列成等式,就求出了两种类型二级系数之间所需要的关系,它们可写为

$$g_{\lambda\lambda'}\binom{\boldsymbol{y}}{j\,j'} = a_{\lambda\lambda'} g\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j'\end{pmatrix} + a^*_{\lambda\lambda'} g\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}\\ j & j'\end{pmatrix}, \tag{41.12}$$

这里

$$a_{11} = \frac{1}{2},\quad a_{12} = \frac{-\mathrm{i}}{2},\quad a_{21} = \frac{\mathrm{i}}{2},\quad a_{22} = \frac{1}{2}. \tag{41.13}$$

除了下面的项:

$$\frac{1}{2}\sum_{y}^{\frac{1}{2}N}\sum_{j,\lambda}\sum_{j',\lambda'}{}' \frac{\overline{q^2\begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix}}}{\omega^2\begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix} - \omega^2\begin{pmatrix} y \\ j' \end{pmatrix}} g^s_{\lambda\lambda'}\begin{pmatrix} y \\ j\,j' \end{pmatrix} g^t_{\lambda\lambda'}\begin{pmatrix} y \\ j\,j' \end{pmatrix} \tag{41.14}$$

以外，在(41.9)式中二级项仅以 $g_{\lambda\lambda}\begin{pmatrix} y \\ j\,j' \end{pmatrix}$ 的形式出现. 在(41.5)和(41.6)式中令 $j'=j$，我们看到，$g\begin{pmatrix} y & -y \\ j & j \end{pmatrix}$ 是实数，而且在(41.12)式右边两项中的 g 系数相等，这样一来，(41.12)式可以写成

$$g_{\lambda\lambda'}\begin{pmatrix} y \\ j\,j \end{pmatrix} = g\begin{pmatrix} y & -y \\ j & j \end{pmatrix}\{a_{\lambda\lambda'} + a^*_{\lambda\lambda'}\}. \tag{41.15}$$

对 $a_{\lambda\lambda'}$ 代以(41.13)式中的值，我们求得

$$g_{\lambda\lambda}\begin{pmatrix} y \\ j\,j \end{pmatrix} = g\begin{pmatrix} y & -y \\ j & j \end{pmatrix} \tag{41.16}$$

和

$$g_{\lambda\lambda'}\begin{pmatrix} y \\ j\,j \end{pmatrix} = 0 \quad \text{如果 } \lambda' \neq \lambda. \tag{41.17}$$

利用(41.4)式中列出的系数来表示(41.9)式时，只有(41.14)项需要特别提及. 在(41.14)式中求和号上的一撇仅仅排除了同时出现 $j'=j$ 和 $\lambda'=\lambda$ 的项；而这里有许多项分母等于零，亦即 $j'=j$ 但 $\lambda'\neq\lambda$ 的项. 然而，正如(41.17)式所表明的，在这些项中 g 系数也等于零. 我们回想起(41.14)项最初(请看第 17 节)来自二级微扰计算；这些等于零的 g 系数表明所涉及的矩阵元等于零. 把 $j'=j, \lambda'\neq\lambda$ 的项自(41.14)式中略去，留下

$$\frac{1}{2}\sum_{y}^{\frac{1}{2}N}\sum_{j}\sum_{j'}{}' \frac{\overline{q^2\begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix}}}{\omega^2\begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix} - \omega^2\begin{pmatrix} y \\ j' \end{pmatrix}} \left\{\sum_{\lambda,\lambda'} g^s_{\lambda\lambda'}\begin{pmatrix} y \\ j\,j' \end{pmatrix} g^t_{\lambda\lambda'}\begin{pmatrix} y \\ j\,j' \end{pmatrix}\right\}, \tag{41.18}$$

这里，求和号上的一撇现在排除了所有 $j'=j$ 的项. 利用(41.12)和(41.13)式，我们求得

$$\begin{aligned} &\sum_{\lambda,\lambda'} g^s_{\lambda\lambda'}\begin{pmatrix} y \\ j\,j' \end{pmatrix} g^t_{\lambda\lambda'}\begin{pmatrix} y \\ j\,j' \end{pmatrix} \\ &\quad = \left\{\sum_{\lambda,\lambda'} a^2_{\lambda\lambda'}\right\}\left\{g^s\begin{pmatrix} y & -y \\ j & j' \end{pmatrix} g^t\begin{pmatrix} y & -y \\ j & j' \end{pmatrix}\right\} \\ &\qquad + \left\{\sum_{\lambda,\lambda'} a_{\lambda\lambda'} a^*_{\lambda\lambda'}\right\}\left\{g^s\begin{pmatrix} y & -y \\ j & j' \end{pmatrix} g^t\begin{pmatrix} -y & y \\ j & j' \end{pmatrix}\right. \\ &\qquad \left. + g^s\begin{pmatrix} -y & y \\ j & j' \end{pmatrix} g^t\begin{pmatrix} y & -y \\ j & j' \end{pmatrix}\right\} \end{aligned}$$

$$+\left\{\sum_{\lambda,\lambda'}(a^*_{\lambda\lambda'})^2\right\}\left\{g^s\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}\\ j & j'\end{pmatrix}g^t\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}\\ j & j'\end{pmatrix}\right.$$

$$\left.=g^s\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j'\end{pmatrix}g^t\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}\\ j & j'\end{pmatrix}+g^s\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}\\ j & j'\end{pmatrix}g^t\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j'\end{pmatrix}\right\}.$$

于是(41.18)式化为

$$\frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{y}}^{\frac{1}{2}N}\sum_j\sum_{j'}{}'\frac{\overline{q^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}}}{\omega^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}-\omega^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j'\end{pmatrix}}$$

$$\times\left\{g^s\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j'\end{pmatrix}g^t\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}\\ j & j'\end{pmatrix}+g^s\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}\\ j & j'\end{pmatrix}g^t\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j'\end{pmatrix}\right\}. \qquad (41.19)$$

鉴于(41.16)和(41.19)式，利用(41.4)式中给出的系数，可以把(41.9)式很容易地写成下面的形式：

$$A^0=N\phi_0+2kT\sum_{\boldsymbol{y}}^{\frac{1}{2}N}\sum_j\ln\left\{2\sinh\frac{1}{2}\beta\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}\right\},$$

$$A^s=g_0^s+\sum_{\boldsymbol{y}}^{\frac{1}{2}N}\sum_j g^s\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j\end{pmatrix}\overline{q^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}},$$

$$A^{st}=g_0^{st}-\sum_j\left[\omega\begin{pmatrix}\boldsymbol{0}\\ j\end{pmatrix}\right]^{-2}g_j^s g_j^t+\sum_{\boldsymbol{y}}^{\frac{1}{2}N}\sum_j\left\{g^{st}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j\end{pmatrix}\right.$$

$$\left.-\frac{1}{2\omega^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}}g^s\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j\end{pmatrix}g^t\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j\end{pmatrix}\right\}\overline{q^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}}$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{y}}^{\frac{1}{2}N}\sum_j\sum_{j'}{}'\left\{g^s\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j'\end{pmatrix}g^t\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}\\ j & j'\end{pmatrix}\right.$$

$$\left.+g^s\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}\\ j & j'\end{pmatrix}g^t\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j'\end{pmatrix}\right\}\frac{\overline{q^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}}}{\omega^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}-\omega^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j'\end{pmatrix}}$$

$$-\frac{1}{2kT}\sum_{\boldsymbol{y}}^{\frac{1}{2}N}\sum_j g^s\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j\end{pmatrix}g^t\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j\end{pmatrix}$$

$$\times\left\{\left[\overline{q^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}}\right]^2-\frac{\hbar^2}{4\omega^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}}\right\}. \qquad (41.20)$$

利用这些宏观参数，在现在的情形下自由能(17.25)式变为

$$F = A^0 + \sum_\alpha A^\alpha E_\alpha + \sum_{\alpha,\beta} A^{(\alpha\beta)} u_{\alpha\beta} + \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta} A^{\alpha\beta} E_\alpha E_\beta + \sum_\alpha \sum_{\beta,\gamma} A^{\alpha(\beta\gamma)} E_\alpha u_{\beta\gamma} + \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta}\sum_{\gamma,\lambda} A^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)} u_{\alpha\beta} u_{\gamma\lambda}. \quad (41.21)$$

现在我们要导出这些系数之间的某些不变式，这些不变式将使我们能够利用应变参数 $\bar{u}_{\alpha\beta} = \bar{u}_{\beta\alpha}$ 和 $\bar{\boldsymbol{E}}$(见第 37 节)把自由能表示出来. 考虑样品和电场同时有一个微小的转动. 在一级近似下让我们用反对称矩阵

$$\omega_{\mu\nu} = -\omega_{\nu\mu} \quad (41.22)$$

来描述这个转动. 由(37.19)式得出，样品的转动把形变参数 $u_{\mu\nu}$ 变为

$$u_{\mu\nu} + \omega_{\mu\nu} + \sum_\sigma \omega_{\mu\sigma} u_{\sigma\nu}; \quad (41.23)$$

另一方面，电场分量变为

$$E_\mu + \sum_\nu \omega_{\mu\nu} E_\nu. \quad (41.24)$$

用(41.23)和(41.24)式分别代替(41.21)式中的形变参数和电场分量，精确到 $\omega_{\mu\nu}$ 的一级项，我们得到以下结果：

$$F = A^0 + \sum_\alpha A^\alpha E_\alpha + \sum_{\alpha,\beta} A^\alpha \omega_{\alpha\beta} E_\beta + \sum_{\alpha,\beta} A^{(\alpha\beta)} u_{\alpha\beta} + \sum_{\alpha,\beta} A^{(\alpha\beta)} \omega_{\alpha\beta} + \sum_{\alpha,\beta,\gamma} A^{(\alpha\beta)} \omega_{\alpha\gamma} u_{\gamma\beta} + \sum_{\alpha,\beta,\gamma} A^{\alpha(\beta\gamma)} E_\alpha \omega_{\beta\gamma} + \sum_{\alpha,\beta}\sum_{\gamma,\lambda} A^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)} u_{\alpha\beta}\, \omega_{\gamma\lambda} + \cdots. \quad (41.25)$$

这里没有明显地写出宏观参数的二级项，并利用了这样的结果：

$$A^{\alpha\beta} = A^{\beta\alpha}, \quad A^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)} = A^{(\gamma\lambda)(\alpha\beta)}. \quad (41.26)$$

因为这个转动不会影响自由能数值，所以在一级精度下，(41.25)式应该与参数 $\omega_{\mu\nu}$ 无关. 因此我们可以令(41.25)式对 $\omega_{\mu\nu} = -\omega_{\nu\mu}$ 的一阶导数等于零，得到

$$\begin{aligned} I = {} & A^\mu E_\nu - A^\nu E_\mu + A^{(\mu\nu)} - A^{(\nu\mu)} \\ & + \sum_\beta \{A^{(\mu\beta)} u_{\nu\beta} - A^{(\nu\beta)} u_{\mu\beta}\} + \sum_\alpha \{A^{\alpha(\mu\nu)} - A^{\alpha(\nu\mu)}\} E_\alpha \\ & + \sum_{\alpha\beta} \{A^{(\alpha\beta)(\mu\nu)} - A^{(\alpha\beta)(\nu\mu)}\} u_{\alpha\beta} + \cdots \\ \equiv {} & 0. \end{aligned} \quad (41.27)$$

对于任意 $u_{\alpha\beta}$ 和 $\boldsymbol{E}$，这个关系式都应该同样成立. 由此得出，左边表达式(用 I 表示)的常数项以及它对这些参数的所有导数都应该等于零：

$$A^{(\mu\nu)} - A^{(\nu\mu)} = 0, \quad (41.28)$$

$$\frac{\partial I}{\partial E_\gamma} = A^\mu \delta_{\gamma\nu} - A^\nu \delta_{\gamma\mu} + A^{\gamma(\mu\nu)} - A^{\gamma(\nu\mu)} = 0, \quad (41.29)$$

$$\frac{\partial I}{\partial u_{\gamma\lambda}} = A^{(\mu\lambda)}\delta_{\gamma\nu} - A^{(\nu\lambda)}\delta_{\gamma\mu} + A^{(\gamma\lambda)(\mu\nu)} - A^{(\mu\lambda)(\nu\mu)} = 0, \text{等等}. \quad (41.30)$$

鉴于(41.26)式,(41.30)式也可以写成另外的形式:

$$A^{(\mu\lambda)}\delta_{\gamma\nu} - A^{(\nu\lambda)}\delta_{\gamma\mu} + A^{(\mu\nu)(\gamma\lambda)} - A^{(\nu\mu)(\gamma\lambda)} = 0. \quad (41.31)$$

这些不变式(41.28)~(41.31)足以使我们能够利用 $\bar{u}_{\alpha\beta}\equiv\bar{u}_{\beta\alpha}$ 和 $\bar{\boldsymbol{E}}$ 把自由能写出来,一直精确到这些参数的二级项. 让我们把(41.21)式中两个线性项改写成以下形式:

$$\begin{aligned}\sum_{\alpha}A^{\alpha}E_{\alpha} &= \sum_{\gamma}A^{\gamma}E_{\gamma}\\ &= \sum_{\gamma}A^{\gamma}\left(E_{\gamma}+\sum_{\beta}u_{\beta\gamma}E_{\beta}\right)-\sum_{\beta,\gamma}A^{\gamma}u_{\beta\gamma}E_{\beta}\\ &= \sum_{\gamma}A^{\gamma}\bar{E}_{\gamma}-\sum_{\alpha,\beta,\gamma}A^{\gamma}\delta_{\alpha\beta}E_{\alpha}u_{\beta\gamma},\end{aligned} \quad (41.32)$$

$$\begin{aligned}\sum_{\alpha,\beta}A^{(\alpha\beta)}u_{\alpha\beta} &= \sum_{\beta,\lambda}A^{(\beta\lambda)}u_{\beta\lambda}\\ &= \sum_{\beta,\lambda}A^{(\beta\lambda)}\left\{\frac{1}{2}(u_{\beta\lambda}+u_{\lambda\beta})\right\}\\ &= \sum_{\beta,\lambda}A^{(\beta\lambda)}\left\{\frac{1}{2}(u_{\beta\lambda}+u_{\lambda\beta})+\frac{1}{2}\sum_{\alpha}u_{\alpha\beta}u_{\alpha\lambda}\right\}-\frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta,\lambda}A^{(\beta\lambda)}u_{\alpha\beta}u_{\alpha\lambda}\\ &= \sum_{\beta,\lambda}A^{(\beta\lambda)}\bar{u}_{\beta\lambda}-\frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta,\gamma,\lambda}A^{(\beta\lambda)}\delta_{\alpha\gamma}u_{\alpha\beta}u_{\gamma\lambda},\end{aligned} \quad (41.33)$$

这里我们注意到,由于(41.28)式,利用对称化表示式 $(u_{\beta\lambda}+u_{\lambda\beta})/2$ 来代替 $u_{\beta\lambda}$ 是允许的;用 Nv_a 除(41.21)式之后,我们可以把(未形变晶格)单位体积的自由能写成

$$F = F^{0} + \sum_{\alpha}F^{\alpha}\bar{E}_{\alpha} + \sum_{\alpha,\beta}F^{(\alpha\beta)}\bar{u}_{\alpha\beta} + \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta}F^{\alpha\beta}E_{\alpha}E_{\beta} + \sum_{\alpha,\beta,\gamma}F^{\alpha(\beta\gamma)}E_{\alpha}u_{\beta\gamma} + \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta}\sum_{\gamma,\lambda}F^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)}u_{\alpha\beta}u_{\gamma\lambda}, \quad (41.34)$$

这里

$$\left.\begin{aligned} &F^{0} = \frac{A^{0}}{Nv_a}, \quad F^{\alpha} = \frac{A^{\alpha}}{Nv_a},\\ &F^{(\alpha\beta)} = \frac{A^{(\alpha\beta)}}{Nv_a} = F^{(\beta\alpha)}, \quad F^{\alpha\beta} = \frac{A^{\alpha\beta}}{Nv_a} = F^{\beta\alpha},\\ &F^{\alpha(\beta\gamma)} = \frac{1}{Nv_a}\{A^{\alpha(\beta\gamma)} - A^{\gamma}\delta_{\alpha\beta}\} = F^{\alpha(\gamma\beta)},\\ &F^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)} = \frac{1}{Nv_a}\{A^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)} - A^{(\beta\lambda)}\delta_{\alpha\gamma}\}\\ &\qquad = F^{(\beta\alpha)(\gamma\lambda)} = F^{(\gamma\lambda)(\alpha\beta)}.\end{aligned}\right\} \quad (41.35)$$

利用(41.26)式和不变式(41.28)~(41.31),可以很容易证明所列出的对称关系

式.由于这些对称关系,使自由能二级项中的形变参数可以用相应的对称化表达式来代替,结果如下:

$$F = F^0 + \sum_{\alpha} F^{\alpha} \bar{E}_{\alpha} + \sum_{\alpha,\beta} F^{(\alpha\beta)} \bar{u}_{\alpha\beta}$$
$$+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} F^{\alpha\beta} E_{\alpha} E_{\beta} + \sum_{\alpha,\beta,\gamma} F^{\alpha(\beta\gamma)} E_{\alpha} \left\{ \frac{1}{2} (u_{\beta\gamma} + u_{\gamma\beta}) \right\}$$
$$+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\lambda} F^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)} \left\{ \frac{1}{2} (u_{\alpha\beta} + u_{\beta\alpha}) \right\} \left\{ \frac{1}{2} (u_{\gamma\lambda} + u_{\lambda\gamma}) \right\}.$$

再加上宏观参数的三级和更高级项,最后可以把自由能改写成参数 $\bar{u}_{\alpha\beta} \equiv \bar{u}_{\beta\alpha}$ 和 $\bar{\boldsymbol{E}}$ 的函数,形式为

$$F = F^0 + \sum_{\alpha} F^{\alpha} \bar{E}_{\alpha} + \sum_{\alpha,\beta} F^{(\alpha\beta)} \bar{u}_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} F^{\alpha\beta} \bar{E}_{\alpha} \bar{E}_{\beta}$$
$$+ \sum_{\alpha,\beta,\gamma} F^{\alpha(\beta\gamma)} \bar{E}_{\alpha} \bar{u}_{\beta\gamma} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\lambda} F^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)} \bar{u}_{\alpha\beta} \bar{u}_{\gamma\lambda}. \tag{41.36}$$

利用(41.35),(41.20)和(41.4)式中给出的 g 系数,现在可直接写出自由能(41.36)式中系数的显式表达式.把所有对波数 $\boldsymbol{y}$ 的求和转换成如下的积分是方便的:

$$\sum_{\boldsymbol{y}}^{\frac{1}{2}N} \rightarrow N v_{\mathrm{a}} \int \mathrm{d}\boldsymbol{y}. \tag{41.37}$$

因为对于大的 N,在倒易空间中代表允许波数的点十分密集,点的密度等于 $V = N v_{\mathrm{a}}$(见第 38 节).

自由能中系数的显式表达式列出如下(见(41.4)式):

$$F^0 = \frac{\phi_0}{v_{\mathrm{a}}} + 2kT \sum_j \int \ln\left[2\sinh \frac{1}{2}\beta\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}\right] \mathrm{d}\boldsymbol{y},$$

$$F^{\alpha} = -\frac{\overset{0}{\mu}_{\alpha}}{v_{\mathrm{a}}} - \sum_j \int M_{\alpha}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j\end{pmatrix} \overline{q^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}} \mathrm{d}\boldsymbol{y},$$

$$F^{(\alpha\beta)} = \sum_j \int \Phi_{(\alpha\beta)}\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ -j & j\end{pmatrix} \overline{q^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}} \mathrm{d}\boldsymbol{y},$$

$$F^{\alpha\beta} = -\frac{\overset{0}{p}_{\alpha\beta}}{v_{\mathrm{a}}} - \frac{1}{v_{\mathrm{a}}} \sum_j \frac{M_{\alpha}\begin{pmatrix}\boldsymbol{0}\\ j\end{pmatrix} M_{\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{0}\\ j\end{pmatrix}}{\omega^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{0}\\ j\end{pmatrix}}$$

$$- \sum_j \int \left\{ P_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j\end{pmatrix} + \frac{1}{2\omega^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}} \right.$$

$$\times M_{\alpha}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y} \\ j & j \end{pmatrix} M_{\beta}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y} \\ j & j \end{pmatrix}\Bigg\} \overline{q^2\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix}} \mathrm{d}\boldsymbol{y}$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{j}\sum_{j'}{}' \int \Bigg\{ M_{\alpha}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y} \\ j & j' \end{pmatrix} M_{\beta}\begin{pmatrix} -\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y} \\ j & j' \end{pmatrix}$$

$$+M_{\alpha}\begin{pmatrix} -\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y} \\ j & j' \end{pmatrix} M_{\beta}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y} \\ j & j' \end{pmatrix}\Bigg\} \frac{\overline{q^2\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix}} \mathrm{d}\boldsymbol{y}}{\omega^2\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix} - \omega^2\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j' \end{pmatrix}}$$

$$-\frac{1}{2kT}\sum_{j}\int M_{\alpha}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y} \\ j & j \end{pmatrix} M_{\beta}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y} \\ j & j \end{pmatrix}$$

$$\times\left\{\left[\overline{q^2\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix}}\right]^2 - \frac{\hbar^2}{4\omega^2\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix}}\right\} \mathrm{d}\boldsymbol{y},$$

$$F^{\alpha(\beta\gamma)} = -\frac{1}{v_a}\sum_{k} M_{\alpha,\beta}(k) x_{\gamma}(k)$$

$$+\frac{1}{v_a}\sum_{j}\frac{M_{\alpha}\begin{pmatrix} \mathbf{0} \\ j \end{pmatrix} \Phi_{(\beta\gamma)}\begin{pmatrix} -\mathbf{0} \\ -j \end{pmatrix}}{\omega^2\begin{pmatrix} \mathbf{0} \\ j \end{pmatrix}}$$

$$-\sum_{j}\int\Bigg\{ M_{\alpha,(\beta\gamma)}\begin{pmatrix} -\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y} \\ -j & j \end{pmatrix} - \frac{1}{2\omega^2\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix}}$$

$$\times M_{\alpha}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y} \\ j & j \end{pmatrix} \Phi_{(\beta\gamma)}\begin{pmatrix} -\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y} \\ -j & j \end{pmatrix}\Bigg\} \overline{q^2\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix}} \mathrm{d}\boldsymbol{y}$$

$$-\frac{1}{2}\sum_{j}\sum_{j'}{}' \int \Bigg\{ M_{\alpha}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y} \\ j & j' \end{pmatrix} \Phi_{(\beta\gamma)}\begin{pmatrix} --\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y} \\ -j & j' \end{pmatrix}$$

$$+M_{\alpha}\begin{pmatrix} -\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y} \\ j & j' \end{pmatrix} \Phi_{(\beta\gamma)}\begin{pmatrix} -\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y} \\ -j & j' \end{pmatrix}\Bigg\} \frac{\overline{q^2\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix}} \mathrm{d}\boldsymbol{y}}{\omega^2\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix} - \omega^2\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j' \end{pmatrix}}$$

$$+\frac{1}{2kT}\sum_{j}\int M_{\alpha}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y} \\ j & j \end{pmatrix} \Phi_{(\beta\gamma)}\begin{pmatrix} -\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y} \\ -j & j \end{pmatrix}$$

$$\times\left\{\left[\overline{q^2\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix}}\right]^2 - \frac{\hbar^2}{4\omega^2\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ j \end{pmatrix}}\right\} \mathrm{d}\boldsymbol{y}$$

$$
\begin{aligned}
&+\delta_{\alpha\beta}\frac{\mu_\gamma^0}{v_a}+\delta_{\alpha\beta}\sum_j\int M_\gamma\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j\end{pmatrix}\overline{q^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}}\mathrm{d}\boldsymbol{y},\\
F^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)}=&\{[\alpha\gamma,\beta\lambda]+[\beta\gamma,\alpha\lambda]-[\gamma\lambda,\alpha\beta]\}\\
&-\frac{1}{v_a}\sum_j\frac{\Phi_{(\alpha\beta)}\begin{pmatrix}-\boldsymbol{0}\\ -j\end{pmatrix}\Phi_{(\gamma\lambda)}\begin{pmatrix}-\boldsymbol{0}\\ -j\end{pmatrix}}{\omega^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{0}\\ j\end{pmatrix}}\\
&+\sum_j\int\left\{\Phi_{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)}\begin{pmatrix}-&-&\boldsymbol{y}&-\boldsymbol{y}\\ -&-&j&j\end{pmatrix}-\frac{1}{2\omega^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}}\right.\\
&\left.\times\Phi_{(\alpha\beta)}\begin{pmatrix}-&-&\boldsymbol{y}\boldsymbol{y}\\ &-j&j\end{pmatrix}\Phi_{(\gamma\lambda)}\begin{pmatrix}-&\boldsymbol{y}&-\boldsymbol{y}\\ -&j&j\end{pmatrix}\right\}\overline{q^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}}\mathrm{d}\boldsymbol{y}\\
&+\frac{1}{2}\sum_j\sum_{j'}{}'\int\left\{\Phi_{(\alpha\beta)}\begin{pmatrix}-&\boldsymbol{y}&-\boldsymbol{y}\\ -&j&j'\end{pmatrix}\Phi_{(\gamma\lambda)}\begin{pmatrix}-&-&\boldsymbol{y}\boldsymbol{y}\\ &-j&j'\end{pmatrix}\right.\\
&\left.+\Phi_{(\alpha\beta)}\begin{pmatrix}-&-&\boldsymbol{y}&\boldsymbol{y}\\ &-j&&j'\end{pmatrix}\Phi_{(\gamma\lambda)}\begin{pmatrix}-&\boldsymbol{y}&-\boldsymbol{y}\\ -&j&j'\end{pmatrix}\right\}\frac{\overline{q^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}}\mathrm{d}\boldsymbol{y}}{\omega^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}-\omega^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j'\end{pmatrix}}\\
&+\frac{1}{2kT}\sum_j\int\Phi_{(\alpha\beta)}\begin{pmatrix}-&\boldsymbol{y}&-\boldsymbol{y}\\ -&j&j\end{pmatrix}\Phi_{(\gamma\lambda)}\begin{pmatrix}-&\boldsymbol{y}&-\boldsymbol{y}\\ -&j&j\end{pmatrix}\\
&\times\left\{\left[\overline{q^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}}\right]^2-\frac{\hbar^2}{4\omega^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}}\right\}\mathrm{d}\boldsymbol{y}\\
&-\delta_{\alpha\gamma}\int\Phi_{(\beta\lambda)}\begin{pmatrix}-&\boldsymbol{y}&-\boldsymbol{y}\\ -&j&j\end{pmatrix}\overline{q^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}}\mathrm{d}\boldsymbol{y}.
\end{aligned}
\tag{41.38}
$$

42 静态(非振动)晶格

在(41.38)式中包含对 $\boldsymbol{y}$ 积分的项代表核振动引起的效应. 当忽略掉这样的动态项时,自由能化为静态晶格能量密度. 我们注意到,由于存在零点振动,即使在绝对温度零度下一个真实晶格也不会化为静态模型. 但是,静态情况是有意义的,因为从相应的能量密度导出的力学和电学性质可以直接同长波法所获得的结果相比较,而长波法不允许有内部核振动. 特别是,看一看现在的处理中如何考虑弹性应变所感生的内应变是颇有裨益的.

对于静态情况,把

$$u_{\alpha\beta}^T=0,\quad \bar{u}_{\alpha\beta}^T=0$$

代入(37.38)式，我们求得

$$c_{\alpha\gamma,\beta\lambda}=c_{\beta\lambda,\alpha\gamma}$$
$$=\frac{1}{4}\left\{\frac{\partial^2 F}{\partial\bar{u}_{\beta\lambda}\partial\bar{u}_{\alpha\gamma}}+\frac{\partial^2 F}{\partial\bar{u}_{\beta\lambda}\partial\bar{u}_{\gamma\alpha}}+\frac{\partial^2 F}{\partial\bar{u}_{\lambda\beta}\partial\bar{u}_{\alpha\gamma}}+\frac{\partial^2 F}{\partial\bar{u}_{\lambda\beta}\partial\bar{u}_{\gamma\alpha}}\right\}_{\text{static}}. \tag{42.1}$$

利用自由能(41.36)式，并考虑到对称关系(41.35)，我们得到以下结果：

$$c_{\alpha\gamma,\beta\lambda}=\{F^{(\alpha\gamma)(\beta\lambda)}\}_{\text{static}}$$
$$=[\alpha\beta,\gamma\lambda]+[\beta\gamma,\alpha\lambda]-[\beta\lambda,\alpha\gamma]$$
$$-\frac{1}{v_a}\sum_j\frac{\Phi_{(\alpha\gamma)}\begin{pmatrix}-0\\-j\end{pmatrix}\Phi_{(\beta\lambda)}\begin{pmatrix}-0\\-j\end{pmatrix}}{\omega^2\begin{pmatrix}0\\j\end{pmatrix}}, \tag{42.2}$$

这里$\{F^{(\alpha\gamma)(\beta\lambda)}\}_{\text{static}}$是从(41.38)式中去掉动态项之后得到的. 现在要证明，在(42.2)式中最后一项等于$-(\alpha\gamma,\beta\lambda)$(见(26.33)式). 我们将要沿用的论证过程基本上类似于第 34 节中给出的讨论.

按定义(第 40 节)

$$\Phi_{(\alpha\gamma)}\begin{pmatrix}-0\\-j\end{pmatrix}=\sum_{l,k}\sum_{k',\mu}\Phi_{\alpha\mu}\begin{pmatrix}l & 0\\k & k'\end{pmatrix}x_\gamma\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}\frac{1}{\sqrt{m_{k'}}}e_\mu\left(k'\,\middle|\,\begin{matrix}0\\j\end{matrix}\right). \tag{42.3}$$

鉴于不变式(23.16)，我们可以用

$$x_\gamma\begin{pmatrix}l\\kk'\end{pmatrix}\left(=x_\gamma\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}-x_\gamma(k)\right)$$

代替 $x_\gamma\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}$，并利用(26.4)式定义的系数 $C^{(1)}_{\alpha\beta,\gamma}(kk')$，把(42.3)式写成

$$\Phi_{\alpha\gamma}\begin{pmatrix}-\mathbf{0}\\-j\end{pmatrix}=-\frac{1}{2\pi}\sum_{k',\mu}\left\{\sum_k\sqrt{m_k}\,C^{(1)}_{\alpha\mu,\gamma}(kk')\right\}e_\mu\left(k'\,\middle|\,\begin{matrix}\mathbf{0}\\j\end{matrix}\right). \tag{42.4}$$

随之得到，(42.2)式中最后一项可被写成另外的形式

$$-\frac{1}{4\pi^2 v_a}\sum_{k,\mu}\sum_{k',\nu}\left\{\sum_{k''}\sqrt{m_{k''}}\,C^{(1)}_{\alpha\mu,\gamma}(kk'')\right\}$$
$$\times\left\{\sum_{k'''}\sqrt{m_{k'''}}\,C^{(1)}_{\beta\nu,\lambda}(k'k''')\right\}$$
$$\times\left\{\sum_j\frac{e_\mu\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}\mathbf{0}\\j\end{matrix}\right)e_\nu\left(k'\,\begin{matrix}\mathbf{0}\\j\end{matrix}\right)}{\omega^2\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\j\end{pmatrix}}\right\}. \tag{42.5}$$

在(38.24)式中令 $\boldsymbol{y}=\mathbf{0}$，并考虑到(38.5)和(38.21)式，我们发现，极化矢量 $\boldsymbol{e}\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}0\\j\end{matrix}\right)$满足方程

$$\sum_{l,k',\beta}\frac{1}{(m_k m_{k'})^{\frac{1}{2}}}\Phi_{\alpha\beta}\binom{l}{k\,k'}e_\beta\left(k'\middle|\begin{matrix}\mathbf{0}\\ j\end{matrix}\right)=\omega^2\binom{\mathbf{0}}{j}e_\alpha\left(k\middle|\begin{matrix}\mathbf{0}\\ j\end{matrix}\right),\tag{42.6}$$

利用(26.3)式定义的系数 $C^{(0)}_{\alpha\beta}(kk')$来表示，上式变为

$$\sum_{k',\beta}C^{(0)}_{\alpha\beta}(kk')e_\beta\left(k'\middle|\begin{matrix}\mathbf{0}\\ j\end{matrix}\right)=\omega^2\binom{\mathbf{0}}{j}e_\alpha\left(k\middle|\begin{matrix}\mathbf{0}\\ j\end{matrix}\right).\tag{42.7}$$

形式上把右边看做方程的非齐次部分，利用在(26.25)和(26.27)式引入的 $\boldsymbol{\Gamma}$ 矩阵，我们求得

$$e_\mu\left(k\middle|\begin{matrix}\mathbf{0}\\ j\end{matrix}\right)=\omega^2\binom{\mathbf{0}}{j}\sum_{k'',\sigma}\Gamma_{\mu\sigma}(kk'')e_\sigma\left(k''\middle|\begin{matrix}\mathbf{0}\\ j\end{matrix}\right).\tag{42.8}$$

将(42.8)式乘以

$$\frac{e_\nu\left(k'\middle|\begin{matrix}\mathbf{0}\\ j\end{matrix}\right)}{\omega^2\binom{\mathbf{0}}{j}}$$

之后，再对 j 求和，利用正交关系$\left(注意\ e^*_\nu\left(k'\middle|\begin{matrix}\mathbf{0}\\ j\end{matrix}\right)=e_\nu\left(k'\middle|\begin{matrix}\mathbf{0}\\ j\end{matrix}\right)\right)$立刻导出关系式

$$\sum_j\frac{e_\mu\left(k\middle|\begin{matrix}\mathbf{0}\\ j\end{matrix}\right)e_\nu\left(k'\middle|\begin{matrix}\mathbf{0}\\ j\end{matrix}\right)}{\omega^2\binom{\mathbf{0}}{j}}=\Gamma_{\mu\nu}(kk').\tag{42.9}$$

把(42.9)式代入(42.5)式，我们看到，鉴于(26.4)式中给出的对称关系，(42.2)式中最后一项等于圆括号表达式(26.33). 于是，(42.2)式给出的弹性常数与先前由长波法获得的表达式(24.26)完全一致. 从上面的讨论明显看出，在现在的处理中，通过简正坐标 $Q\binom{\mathbf{0}}{j}$再现了内应力的影响；这和预料的完全一样，因为我们曾看到(第 38 节)，这些坐标描述的是布拉维子格子之间的相对位移，或者换言之，描述的是内应变.

在第 38 节中我们曾说明，如果晶格是离子性的，引入坐标 $Q\binom{\mathbf{0}}{j}$ 就必然是含糊不清的. 在考虑自由能时，我们在哈密顿量中附加明确考虑宏观电场的一项. 因此，很清楚，就此而言，要定义坐标 $Q\binom{\mathbf{0}}{j}$，就要首先把宏观场的贡献除去. 为了确切做到这点，必须考虑一定的模型，至少要考虑到原子力的库仑部分. 因此，对于刚性离子模型(参看第 31 节)坐标 $Q\binom{\mathbf{0}}{j}$要由(42.8)式决定，此时我们必须利用由$\overline{C}^{(0)}_{\alpha\beta}(kk')$定义的 $\boldsymbol{\Gamma}$ 矩阵(31.35)；我们记得，$\overline{C}^{(0)}_{\alpha\beta}(kk')$是将宏观电场贡献消除了的系数 $C^{(0)}_{\alpha\beta}(kk')$. 此时容易证明，在现在的处理中，由(37.39)，(37.46)，(41.36)和(41.38)式所给出的压电常数和介电张量的静态部分与利用长波法获得的相应的

结果(32.12)和(32.18)式完全一致.所需要的证明是简单明了的;我们只需注意,在刚性离子模型中

$$P^0_{\alpha\beta}=0,$$
$$\sum_k M_{\alpha,\beta}(k)x_\gamma(k)=\delta_{\alpha\beta}\sum_k e_k x_\gamma(k)=\delta_{\alpha\beta}\mu^0_\gamma, \tag{42.10}$$

而在长波法中,这意味着 $\mu^0=0$,因为如若不然,除了由离子位移产生的电场(31.14)式以外,还将有一个含糊不清的宏观电场.

43 T^4 定 律

如在第 37 节中所证明的,晶体的全部正常的力学和电学性质都可以用其自由能来描述.把(41.36)和(41.38)式给出的自由能代进第 37 节里导出的普遍结果之中,就能获得阐明这些性质的明确的公式.这些公式的温度关系一般十分复杂;仅限于十分低的温度下才有可能进行一般的讨论.

让我们考查一下在低温极限下自由能的系数(41.38)如何随温度变化.从这些系数中减去它们各自当 $T=0$ 时的极限值,可得到以下结果:

$$F^\alpha(T)-F^\alpha(0)=-\sum_j\int M_\alpha\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j\end{pmatrix}\left\{\overline{q^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}}-\frac{\hbar}{2\omega\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}}\right\}\mathrm{d}\boldsymbol{y},$$

$$F^{(\alpha\beta)}(T)-F^{(\alpha\beta)}(0)=\sum_j\int \Phi_{(\alpha\beta)}\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ -j & j\end{pmatrix}\left\{\overline{q^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}}-\frac{\hbar}{2\omega\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}}\right\}\mathrm{d}\boldsymbol{y},$$

$$\begin{aligned}
&F^{\alpha\beta}(T)-F^{\alpha\beta}(0)\\
&=-\sum_j\int\left\{P_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j\end{pmatrix}+\frac{1}{2\omega^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}}M_\alpha\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j\end{pmatrix}M_\beta\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j\end{pmatrix}\right\}\\
&\quad\times\left\{\overline{q^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}}-\frac{\hbar}{2\omega\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}}\right\}\mathrm{d}\boldsymbol{y}+\frac{1}{2}\sum_j\sum_{j'}{}'\int\left\{M_\alpha\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j'\end{pmatrix}M_\beta\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}\\ j & j'\end{pmatrix}\right.\\
&\quad\left.+M_\alpha\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}\\ j & j'\end{pmatrix}M_\beta\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j'\end{pmatrix}\right\}\left\{\frac{\overline{q^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}}-\left(\hbar/2\omega\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}\right)}{\omega^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}-\omega^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j'\end{pmatrix}}\right\}\mathrm{d}\boldsymbol{y}\\
&\quad-\frac{1}{2kT}\sum_j\int M_\alpha\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j\end{pmatrix}M_\beta\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j\end{pmatrix}\left\{\left[\overline{q^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}}\right]^2-\frac{\hbar^2}{4\omega^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}}\right\}\mathrm{d}\boldsymbol{y},
\end{aligned}$$

$$F^{\alpha(\beta\gamma)}(T)-F^{\alpha(\beta\gamma)}(0)$$

$$=-\sum_{j}\int\left\{M_{\alpha,(\beta\gamma)}\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ -j & j\end{pmatrix}-\frac{1}{2\omega^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}}M_\alpha\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j\end{pmatrix}\Phi_{(\beta\gamma)}\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ -j & j\end{pmatrix}\right\}$$

$$\times\left\{\overline{q^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}}-\frac{\hbar}{2\omega\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}}\right\}\mathrm{d}\boldsymbol{y}-\frac{1}{2}\sum_j\sum_{j'}{}'\int\left\{M_\alpha\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j'\end{pmatrix}\Phi_{(\beta\gamma)}\begin{pmatrix}- & - & \boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}\\ & -j & & j'\end{pmatrix}\right.$$

$$\left.+M_\alpha\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}\\ j & j\end{pmatrix}\Phi_{(\beta\gamma)}\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ -j & j'\end{pmatrix}\right\}\left\{\frac{\overline{q^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}}-\left(\hbar/2\omega\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}\right)}{\omega^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}-\omega^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j'\end{pmatrix}}\right\}\mathrm{d}\boldsymbol{y}$$

$$+\frac{1}{2kT}\sum_j\int M_\alpha\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j\end{pmatrix}\Phi_{(\beta\gamma)}\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ -j & j\end{pmatrix}\left\{\left[\overline{q^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}}\right]^2-\frac{\hbar^2}{4\omega^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}}\right\}\mathrm{d}\boldsymbol{y}$$

$$-\delta_{\alpha\beta}\{F^\gamma(T)-F^\gamma(0)\},$$

$$F^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)}(T)-F^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)}(0)$$

$$=\sum_j\int\left\{\Phi_{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)}\begin{pmatrix}- & - & - & \boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}\\ & - & - & j & j\end{pmatrix}-\frac{1}{2\omega^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}}\Phi_{(\alpha\beta)}\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ -j & j\end{pmatrix}\Phi_{(\gamma\lambda)}\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ -j & j\end{pmatrix}\right\}$$

$$\times\left\{\overline{q^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}}-\frac{\hbar}{2\omega\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}}\right\}\mathrm{d}\boldsymbol{y}+\frac{1}{2}\sum_j\sum_{j'}{}'\int\left\{\Phi_{(\alpha\beta)}\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ -j & j'\end{pmatrix}\Phi_{(\gamma\lambda)}\begin{pmatrix}- & - & \boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}\\ & -j & & j'\end{pmatrix}\right.$$

$$\left.+\Phi_{(\alpha\beta)}\begin{pmatrix}- & - & \boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}\\ & -j & & j\end{pmatrix}\Phi_{(\gamma\lambda)}\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ -j & j'\end{pmatrix}\right\}\left\{\frac{\overline{q^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}}-\left(\hbar/2\omega\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}\right)}{\omega^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}-\omega^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j'\end{pmatrix}}\right\}\mathrm{d}\boldsymbol{y}$$

$$-\frac{1}{2kT}\sum_j\int\Phi_{(\alpha\beta)}\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ -j & j\end{pmatrix}\Phi_{(\gamma\lambda)}\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ -j & j\end{pmatrix}\left\{\left[\overline{q^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}}\right]^2-\frac{\hbar^2}{4\omega^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}}\right\}\mathrm{d}\boldsymbol{y}$$

$$-\delta_{\alpha\gamma}\{F^{(\beta\lambda)}(T)-F^{(\beta\lambda)}(0)\},\qquad(43.1)$$

这里我们曾利用了这样的结果(从下面的讨论中可以明显看出)：在低温极限下，包含因子

$$\left[\overline{q^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}}\right]^2-\frac{\hbar^2}{4\omega^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}}$$

的积分比 T 更快地趋于零.(43.1)式给出的诸差值代表这些系数的温度相关部

分，并可看出这些差值仅依赖于动态项. 在(43.1)式中的积分含有以下温度相关因子之一：

$$\overline{q^2}-\frac{\hbar}{2\omega}=\frac{\hbar}{2\omega}\frac{2\mathrm{e}^{-\hbar\omega/2kT}}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/2kT}-\mathrm{e}^{-\hbar\omega/2kT}},\tag{43.2}$$

$$[\overline{q^2}]^2-\frac{\hbar^2}{4\omega^2}=\frac{\hbar^2}{4\omega^2}\frac{4}{[\mathrm{e}^{\hbar\omega/2kT}-\mathrm{e}^{-\hbar\omega/2kT}]^2}.\tag{43.3}$$

对于同 kT 相比要大的$\hbar\omega$，这两个因子都随频率的增加基本上按指数方式很快地下降. 因为除了声学支 $j=1,2,3$ 以外，所有的频率 $\omega\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}$都有有限的下限，对于足够低的温度，我们只需要考虑声学支的低频部分的贡献，换言之，只需考虑长波声学振动的贡献. 对于这些振动，可以写出

$$\omega\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{pmatrix}=2\pi c_j(\theta\phi)y,\tag{43.4}$$

这里(y,θ,ϕ)是 $\boldsymbol{y}$ 的极坐标，$c_j(\theta\phi)$是声学支 j 的弹性波速度，该波沿$(\theta\phi)$方向行进. 因此，和低温极限相关的(43.1)式中的积分都可以写成以下形式中之一种：

$$\int_0^{\pi}\mathrm{d}\phi\int_0^{\pi}\sin\theta\mathrm{d}\theta\int_0 y^2\mathrm{d}yK(\boldsymbol{y})\frac{1}{yc(\theta\phi)}\times\left\{\frac{\exp[-yhc(\theta\phi)/2kT]}{\exp[yhc(\theta\phi)/2kT]-\exp[-yhc(\theta\phi)/2kT]}\right\},\tag{43.5}$$

$$\frac{1}{T}\int_0^{\pi}\mathrm{d}\phi\int_0^{\pi}\sin\theta\mathrm{d}\theta\int_0 y^2\mathrm{d}yK(\boldsymbol{y})\frac{1}{y^2c^2(\theta\phi)}\times\left\{\frac{1}{\exp[yhc(\theta\phi)/2kT]-\exp[-yhc(\theta\phi)/2kT]}\right\}^2,\tag{43.6}$$

这里 $K(\boldsymbol{y})$代表 $\boldsymbol{y}$ 的任意函数. 对 y 积分的上限不能很清楚地确定；但是，只要温度足够低，从而允许把除了长声学波以外的振动全部排除掉，那么积分上限的确切数值就不那么重要了，而且我们可以把它取为无限大(参看第 6 节中关于 T^3定律的讨论). 让我们把 $K(\boldsymbol{y})$表示为 y 的级数

$$K(\boldsymbol{y})=K_0(\theta\phi)+K_1(\theta\phi)y+\frac{1}{2}K_2(\theta\phi)y^2+\cdots,\tag{43.7}$$

这里的系数是极角的函数(注意，这里的级数具有第 26 节中微扰法所采用的类型，其中 ε 和 $\boldsymbol{y}$ 等效地由 y 和 $\boldsymbol{y}/y$ 所代替). 把(43.7)式代入(43.5)和(43.6)式，并引入

$$\xi=yhc(\theta\phi)/2kT$$

代替 $\boldsymbol{y}$ 作为积分变量，我们发现，(43.5)和(43.6)式分别变为

$$\sum_n\left(\frac{2kT}{h}\right)^{n+2}\left\{\int_0^{\infty}\frac{\xi^{n+1}\mathrm{e}^{-\xi}\mathrm{d}\xi}{\mathrm{e}^{\xi}-\mathrm{e}^{-\xi}}\right\}\int_0^{\pi}\mathrm{d}\phi\int_0^{\pi}\sin\theta\mathrm{d}\theta\left\{\frac{K_n(\theta\phi)}{[c(\theta\phi)]^{n+3}}\right\},\tag{43.8}$$

$$\sum_n \left(\frac{2k}{h}\right)^{n+1} T^n \left\{\int_0^\infty \frac{\xi^n \mathrm{d}\xi}{(\mathrm{e}^\xi - \mathrm{e}^{-\xi})^2}\right\} \int_0^\pi \mathrm{d}\phi \int_0^\pi \sin\theta \mathrm{d}\theta \left\{\frac{K_n(\theta\phi)}{[c(\theta\phi)]^{n+3}}\right\}, \tag{43.9}$$

如果 $K(\boldsymbol{y})$ 中最低的不为零的项是 y 的 n 次级，那么积分(43.5)按 T^{n+2} 趋近低温极限，而积分(43.6)按 T^n 较慢地趋近于低温极限.

在各种情形中，函数 $K(\boldsymbol{y})$ 都是以下二级系数的组合：

$$M_\alpha\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y} \\ j & j' \end{pmatrix}, \quad \Phi_{(\alpha\beta)}\begin{pmatrix} -\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y} \\ j & j' \end{pmatrix}, \quad M_{\alpha,(\beta\gamma)}\begin{pmatrix} -\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y} \\ -j & j' \end{pmatrix}, \text{等等.}$$

这些系数本质上是下面物理量相对参数 $u_{\alpha\beta}$ 的展开系数(见第 39 节)：

$$M_\alpha^{\mathrm{def}}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y} \\ j & j' \end{pmatrix}, \quad \Phi^{\mathrm{def}}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y} \\ j & j' \end{pmatrix}, \quad P_{\alpha\beta}^{\mathrm{def}}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y} \\ j & j' \end{pmatrix}, \tag{43.10}$$

而 $u_{\alpha\beta}$ 定义了均匀形变位形. 现在要证明，当按(43.7)式的方法表示成级数时，如果 $j,j'=1,2,3$(声学支)，物理量(43.10)式就没有零级项；而且，如果 $j=j'$，一级项也等于零. 例如，考虑 $\Phi^{\mathrm{def}}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y} \\ j & j' \end{pmatrix}$；按定义，

$$\Phi^{\mathrm{def}}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y} \\ j & j' \end{pmatrix} = \sum_{k,\alpha}\sum_{l',k',\beta} \Phi_{\alpha\beta}^{\mathrm{def}}\begin{pmatrix} 0 & l' \\ k & k' \end{pmatrix} \frac{1}{(m_k m_{k'})^{\frac{1}{2}}}$$
$$\times e_\alpha\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right) e_\beta\left(k'\,\middle|\,\begin{matrix}-\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right) \exp[-2\pi \mathrm{i}\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(l')]. \tag{43.11}$$

正像我们在第 38 节中曾说明的，极化矢量 $\boldsymbol{e}\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right)$ 与上一章中(请看第 26 节)所讨论的解 $\boldsymbol{w}\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right)$ 的主要区别仅是一个相因子

$$\exp[2\pi \mathrm{i}\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}(k)].$$

如果把解 $\boldsymbol{w}\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right)$ 适当地归一化，可以把(43.11)式写为

$$\Phi^{\mathrm{def}}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y} \\ j & j' \end{pmatrix} = \sum_{k,\alpha}\sum_{l',k',\beta} \Phi_{\alpha\beta}^{\mathrm{def}}\begin{pmatrix} 0 & l' \\ k & k' \end{pmatrix} \frac{1}{(m_k m_{k'})^{\frac{1}{2}}} w_\alpha\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right)$$
$$\times w_\beta\left(k'\,\middle|\,\begin{matrix}-\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right) \exp\left\{2\pi \mathrm{i}\boldsymbol{y}\cdot\left[\boldsymbol{x}(k) - \boldsymbol{x}\begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix}\right]\right\}. \tag{43.12}$$

对于 $j,j'=1,2,3$，从(26.14)式得出，沿一固定的方向 $(\theta\phi)$，当 $\boldsymbol{y}\to \boldsymbol{0}$ 时，

$$\boldsymbol{w}\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right) \to \boldsymbol{w}^{(0)}\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right) = \sqrt{m_k}\,\boldsymbol{u}_j(\theta\phi), \tag{43.13}$$

$\boldsymbol{u}_j(\theta\phi)$ 是与基指数 k 无关的矢量. 因此

$$\lim_{\boldsymbol{y}\to 0} \Phi^{\mathrm{def}}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y} \\ j & j' \end{pmatrix} = \sum_{\alpha,\beta} u_j(\theta\phi) u_{j'}(\theta\phi) \left\{\sum_k \sum_{l',k'} \Phi_{\alpha\beta}^{\mathrm{def}}\begin{pmatrix} 0 & l' \\ k & k' \end{pmatrix}\right\}. \tag{43.14}$$

因为所涉及的形变位形是一个完整晶格，所以考虑平移不变性而获得的不变式(23.16)对于该形变位形也是有效的，即

$$\sum_{l',k'}\Phi_{\alpha\beta}^{\mathrm{def}}\begin{pmatrix}0 & l'\\ k & k'\end{pmatrix}=0. \tag{43.15}$$

随之得出

$$\lim_{y\to 0}\Phi^{\mathrm{def}}\begin{pmatrix}y & -y\\ j & j'\end{pmatrix}=0. \tag{43.16}$$

实际上，因为在(43.15)式中未对指数 k 求和，所以很清楚，只要 j 或 j' 之一是声学支，(43.16)式就成立.

当把一个声学支的解 $w\left(k\middle|\begin{matrix}y\\ j\end{matrix}\right)$ 按(43.7)式的方式展开时，所有奇数项都是虚数，所有偶数项都是实数. 这从其等价展开式 (26.10) 中可以立刻看清楚，因为那些微扰方程都是实的. 显然，对(43.12)式中的指数因子同样的结论也成立，而对 $\Phi^{\mathrm{def}}\begin{pmatrix}y & -y\\ j & j'\end{pmatrix}$ 情况也如此；就是说，按(43.7)式的方式展开时，$\Phi^{\mathrm{def}}\begin{pmatrix}y & -y\\ j & j'\end{pmatrix}$ 有虚的奇数项和实的偶数项. 另一方面，在第 39 节中我们曾看到

$$\Phi^{\mathrm{def}}\begin{pmatrix}y & -y\\ j & j'\end{pmatrix}=\Phi^{\mathrm{def}}\begin{pmatrix}-y & y\\ j' & j\end{pmatrix}=\left[\Phi^{\mathrm{def}}\begin{pmatrix}-y & y\\ j & j'\end{pmatrix}\right]^{*}. \tag{43.17}$$

在(43.17)式中令 $j=j'$，我们看到，$\Phi^{\mathrm{def}}\begin{pmatrix}y & -y\\ j & j\end{pmatrix}$ 应该总是实数. 对所有的 y，情况都如此，于是得出，在 $\Phi^{\mathrm{def}}\begin{pmatrix}y & -y\\ j & j\end{pmatrix}$ 的展开式中奇数项应该等于零.

因为对于 $M_{\alpha}^{\mathrm{def}}\begin{pmatrix}y & -y\\ j & j'\end{pmatrix}$ 和 $P_{\alpha\beta}^{\mathrm{def}}\begin{pmatrix}y & -y\\ j & j'\end{pmatrix}$ 有一些关系式十分类似于(43.15)和(43.17)式，所以在 $M_{\alpha}^{\mathrm{def}}\begin{pmatrix}y & -y\\ j & j'\end{pmatrix}$ 和 $P_{\alpha\beta}^{\mathrm{def}}\begin{pmatrix}y & -y\\ j & j'\end{pmatrix}$ 情形，与上面类似的结论也成立. 而且，因为对任何均匀形变位形这些结论都有效，所以它们可以立刻被推广到二级系数 $M_{\alpha}\begin{pmatrix}y & -y\\ j & j'\end{pmatrix}$，$\Phi_{(\alpha\beta)}\begin{pmatrix}-y & -y\\ -j & j'\end{pmatrix}$，等等，正像上面指出的那样，这些系数都是

$$M_{\alpha}^{\mathrm{def}}\begin{pmatrix}y & -y\\ j & j'\end{pmatrix},\quad \Phi^{\mathrm{def}}\begin{pmatrix}y & -y\\ j & j'\end{pmatrix},\ 等等,$$

相对于形变参数 $u_{\alpha\beta}$ 的展开系数. 因此，当以(43.7)式的方式展开时，二级系数

$$M_{\alpha}\begin{pmatrix}y & -y\\ j & j\end{pmatrix},\quad \Phi_{(\alpha\beta)}\begin{pmatrix}-y & -y\\ -j & j\end{pmatrix},\quad M_{\alpha,(\beta\gamma)}\begin{pmatrix}-y & -y\\ -j & j\end{pmatrix},\ 等等,$$

一般以 y 的二次项开始，而对 $j\neq j'$ 的系数

$$M_\alpha\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j'\end{pmatrix},\quad \Phi_{(\alpha\beta)}\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ -j & j'\end{pmatrix},\quad M_{\alpha,(\beta\gamma)}\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ -j & j'\end{pmatrix},\text{ 等等,}$$

则以 y 的一次项开始.

在(43.1)式中,我们看到,$F^\alpha(T)-F^\alpha(0)$和 $F^{(\alpha\beta)}(T)-F^{(\alpha\beta)}(0)$每一个都等于形如(43.5)式的积分,其中函数 $K(\boldsymbol{y})$以 y 的二次项开始.因此,在十分低的温度这两项都按 T^4变化.除了这一类项,$F^{\alpha\beta}(T)-F^{\alpha\beta}(0)$,$F^{\alpha(\beta\gamma)}(T)-F^{\alpha(\beta\gamma)}(0)$和 $F^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)}(T)-F^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)}(0)$每一个都含有另外三个积分.其中有两个积分具有(43.5)式的形式;在这两个积分中,函数 $K(\boldsymbol{y})$以 y 的二次项开始.剩下的一个积分具有(43.6)式的形式,但函数 $K(\boldsymbol{y})$是以 y 的四次方开始的.因此,在十分低的温度,所有这些积分都按 T^4变化.

这样一来,尽管自由能中各种系数具有十分不同的结构,在十分低的温度下,它们的温度相关部分都按绝对温度的四次方变化.

在(41.36)式中令 $\overline{\boldsymbol{E}}=\boldsymbol{0}$,相对应变参数求 F 的极小值,我们得到关系式

$$F^{(\alpha\beta)}(T)+\sum_{\gamma,\lambda}F^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)}(T)\bar{u}_{\gamma\lambda}^{T}=0, \tag{43.18}$$

它决定了热应变分量 $\bar{u}_{\alpha\beta}^{T}$.从(43.18)式减去 $T=0$ 时的同一个关系式,我们可以把两者之差写成以下形式:

$$\sum_{\gamma,\lambda}F^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)}(T)(\bar{u}_{\gamma\lambda}^{T}-\bar{u}_{\gamma\lambda}^{0})=-\{F^{(\alpha\beta)}(T)-F^{(\alpha\beta)}(0)\}$$
$$-\sum_{\gamma,\lambda}\{F^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)}(T)-F^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)}(0)\}\bar{u}_{\gamma\lambda}^{0}. \tag{43.19}$$

因为右边按 T^4趋向 $T=0$,而左边的系数 $F^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)}(T)$趋向有限值,所以在十分低的温度下,$\bar{u}_{\gamma\lambda}^{T}-\bar{u}_{\gamma\lambda}^{0}$应该按 T^4变化.

鉴于这个事实,当把自由能(41.36)式代入(37.32),(37.38),(37.39)和(37.46)式时,立刻看到,在十分低的温度下,$\boldsymbol{P}^{\text{руто}}$,$c_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$,$e_{\beta,\alpha\gamma}$和 $a_{\alpha\beta}$的温度相关部分都按 T^4变化.容易证明,对用来描述晶体力学和电学性质的所有其他系数(见(37.52),(37.53)及(37.54)式),同样的结论也成立.

第七章　光学效应

44　色散的微观理论

前几章中(见第 7～9 节和第 33～35 节)所讨论的色散理论部分地基于唯象考虑.我们曾经把宏观麦克斯韦方程视为理所当然的事,而仅在推导色散公式所必需的场合才使用微观模型.现在我们将讨论一种微观理论,它本身就独立地描述了光学波,而不需要借助于电介质的宏观麦克斯韦方程.

在第 8 节中给出的唯象理论里,我们发现,考虑晶格振动自然地导致光学波及其色散规律.在第五章中,我们假定离子间以无推迟库仑力相互作用,讨论了离子晶格的振动.通过考虑电相互作用的推迟,我们可以建立起色散的微观理论.下面的处理本质上是第五章中给出的晶格振动理论的翻版.为简便起见,就像在第 31 节中那样,我们将使用刚性离子模型.

在微观理论中,宏观麦克斯韦方程为麦克斯韦-洛伦兹方程所代替:

$$\nabla \cdot \boldsymbol{E} = 4\pi\rho, \tag{44.1}$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{H} = 0, \tag{44.2}$$

$$\nabla \times \boldsymbol{H} = \frac{1}{c}(\dot{\boldsymbol{E}} + 4\pi\rho\boldsymbol{v}), \tag{44.3}$$

$$\nabla \times \boldsymbol{E} = -\frac{1}{c}\dot{\boldsymbol{H}}. \tag{44.4}$$

我们注意到,这些场不再是宏观量,所代表的是在空间中每一点上定义的值.为了清楚地认识到现在的讨论和第五章中晶格振动理论之间的联系,我们将矢量函数 $\boldsymbol{E}$,$\boldsymbol{H}$ 和$(\rho\boldsymbol{v})$分解成无旋部分和无散部分如下:

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}^{/\!/} + \boldsymbol{E}^{\perp}, \tag{44.5}$$

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}^{/\!/} + \boldsymbol{H}^{\perp}, \tag{44.6}$$

$$\rho\boldsymbol{v} = (\rho\boldsymbol{v})^{/\!/} + (\rho\boldsymbol{v})^{\perp}, \tag{44.7}$$

这里

$$\nabla \times \boldsymbol{E}^{/\!/} = \nabla \times \boldsymbol{H}^{/\!/} = \nabla \times (\rho\boldsymbol{v})^{/\!/} = \boldsymbol{0}, \tag{44.8}$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{E}^{\perp} = \nabla \cdot \boldsymbol{H}^{\perp} = \nabla \cdot (\rho\boldsymbol{v})^{\perp} = 0. \tag{44.9}$$

如果把无旋矢量分解为平面波,这些波则全部是纵波;另一方面,无散矢量的平面波分量全都是横波.因此,电磁场的无旋部分和无散部分分别称为纵向场和横向

场.我们将首先证明,采用无推迟库仑相互作用与忽略横向电磁场是等价的.

从(44.2)式得出,磁场是无散的;换句话说,

$$\boldsymbol{H}^{/\!/}=\mathbf{0}. \tag{44.10}$$

因而(44.1)和(44.4)式化为

$$\nabla\cdot\boldsymbol{E}^{/\!/}=4\pi\rho, \tag{44.11}$$

$$\nabla\times\boldsymbol{E}^{\perp}=-\frac{1}{c}\dot{\boldsymbol{H}}^{\perp}. \tag{44.12}$$

而且,因为任何矢量的旋度是无散的,将(44.3)式分解为无旋和无散部分之后,我们求得

$$\mathbf{0}=\dot{\boldsymbol{E}}^{/\!/}+4\pi(\rho\boldsymbol{v})^{/\!/}, \tag{44.13}$$

$$\nabla\times\boldsymbol{H}=\frac{1}{c}(\dot{\boldsymbol{E}}^{\perp}+4\pi(\rho\boldsymbol{v})^{\perp}). \tag{44.14}$$

考虑到 $\boldsymbol{E}^{/\!/}$ 的无旋特性,我们看到,(44.11)式与静电学中遇到的方程相同.从势理论中一个著名结果得到

$$\boldsymbol{E}^{/\!/}=\nabla\int\frac{\rho(\boldsymbol{x}',t)}{|\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}'|}\mathrm{d}\boldsymbol{x}. \tag{44.15}$$

因此 $\boldsymbol{E}^{/\!/}$ 是电荷分布的瞬时(或无推迟的)库仑场.

如果我们考虑到连续方程

$$-\dot{\rho}=\nabla\cdot(\rho\boldsymbol{v})=\nabla\cdot(\rho\boldsymbol{v})^{/\!/}, \tag{44.16}$$

方程(44.13)从根本上说是多余的,由于$(\rho\boldsymbol{v})^{/\!/}$的无旋性,可以再一次利用上面引证的势理论结果,将(44.16)式改写为

$$(\rho\boldsymbol{v})^{/\!/}=-\frac{1}{4\pi}\Delta\int\frac{\dot{\rho}(\boldsymbol{x}',t)}{|\boldsymbol{x}'-\boldsymbol{x}|}\mathrm{d}\boldsymbol{x}'. \tag{44.17}$$

鉴于这个关系式,通过对时间微分,从(44.15)式可以获得(44.13)式.

其余的方程(44.12)和(44.14)决定了横向电磁场,而并不影响纵向场.因此,如果我们忽略横向场,麦克斯韦-洛伦兹方程只不过导致无推迟库仑电场.正是这种近似构成了先前在第五章中给出的晶格振动理论的基础.除了具有严格纵向振动的特殊情况,离子晶格的振动联系着一个非零的横向电流密度$(\rho\boldsymbol{v})^{\perp}$.后者产生了一个横向场,该场由(44.12)和(44.14)式决定.一旦考虑了横向场,该振动模所描述的就是实验上我们观察到的波,即光学波.

由纵向场和横向场分别传递的电作用力有一个根本的区别;即前者可以借助于势函数(库仑势)来描述,而后者却不能.因此,我们把离子晶格的运动方程(在简谐近似下)写成

$$m_k\ddot{u}_\alpha\binom{l}{k}=-\sum_{l',k'}\Phi_{\alpha\beta}\binom{u'}{kk'}u_\beta\binom{l'}{k'}+e_k\lim_{\boldsymbol{x}\to\boldsymbol{x}\binom{l}{k}}\{E_\alpha^{\perp}(\boldsymbol{x})$$

$$-\left\{\text{由}\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}\text{在 } \boldsymbol{x} \text{ 点产生的横向场}\right]_a\Bigg\},\tag{44.18}$$

这里的 Φ 包含了离子间的库仑能. 若没有最后一项,(44.18)式就与第 31 节中作为讨论离子晶格振动基础的运动方程相同. 最后一项来源于其他离子的横向场施加到 $\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}$ 上的力. 对于 $\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}$,磁场 $\boldsymbol{H}^{\perp}$ 施加了一个力

$$\frac{e_k}{c}\left[\dot{\boldsymbol{u}}\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}\times \boldsymbol{H}^{\perp}\left(\boldsymbol{x}\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}\right)\right].$$

因为 $\boldsymbol{H}^{\perp}$ 是由离子运动产生的,所以这个力是离子位移的二级项,在简谐近似中可以忽略.

我们必须把上面的运动方程连同决定横向场的(44.12)和(44.14)式一起考虑. 我们将看到,下面形式的解仍然满足这些方程(见(24.5)式):

$$\boldsymbol{u}\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}=\frac{1}{\sqrt{m_k}}\boldsymbol{w}(k)\exp\left\{2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}-\mathrm{i}\omega t\right\}.\tag{44.19}$$

首先考虑按照(44.19)式运动的离子所产生的横向场. 借助狄拉克 δ 函数,可以把电流密度表示为

$$\begin{aligned}\rho\boldsymbol{v} &= \sum_{l,k}e_k\dot{\boldsymbol{u}}\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}\delta\left(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}\right)\\ &=-\mathrm{i}\omega\sum_{l,k}e_k\boldsymbol{u}\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}\delta\left(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}\right)\\ &=\left\{-\mathrm{i}\omega\sum_{l,k}\frac{e_k}{\sqrt{m_k}}\boldsymbol{w}(k)\delta\left(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}\right)\right.\\ &\qquad\left.\times\exp\left[2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{y}\cdot\left(\boldsymbol{x}\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}-\boldsymbol{x}\right)\right]\right\}\\ &\qquad\times\exp[2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}-\mathrm{i}\omega t].\end{aligned}\tag{44.20}$$

在花括号中的表达式显然是晶格的周期函数. 我们可以用傅里叶级数来表示它:

$$\sum_h \boldsymbol{J}(h)\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{y}(h)\cdot\boldsymbol{x}},\tag{44.21}$$

这里的系数由下式给出(见(22.22)式):

$$\begin{aligned}\boldsymbol{J}(h)&=\frac{-\mathrm{i}\omega}{v_a}\int_{\text{零元胞}}\sum_{l,k}\frac{e_k}{\sqrt{m_k}}\boldsymbol{w}(k)\delta\left(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}\right)\\ &\qquad\times\exp\left\{2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{y}\cdot\left(\boldsymbol{x}\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}-\boldsymbol{x}\right)-2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{y}(h)\cdot\boldsymbol{x}\right\}\mathrm{d}\boldsymbol{x}\\ &=\frac{-\mathrm{i}\omega}{v_a}\sum_k\frac{e_k}{\sqrt{m_k}}\boldsymbol{w}(k)\exp\{-2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{y}(h)\cdot\boldsymbol{x}(k)\}.\end{aligned}\tag{44.22}$$

让我们把 $\boldsymbol{J}(h)$ 分成两部分 $\boldsymbol{J}^{/\!/}(h)$ 和 $\boldsymbol{J}^{\perp}(h)$，它们分别平行和垂直于 $\boldsymbol{y}+\boldsymbol{y}(h)$. 此时我们可写出

$$(\rho \boldsymbol{v})^{/\!/} = \sum_h \boldsymbol{J}^{/\!/}(h)\exp\{2\pi\mathrm{i}(\boldsymbol{y}+\boldsymbol{y}(h))\cdot\boldsymbol{x}-\mathrm{i}\omega t\}, \tag{44.23}$$

$$(\rho \boldsymbol{v})^{\perp} = \sum_h \boldsymbol{J}^{\perp}(h)\exp\{2\pi\mathrm{i}(\boldsymbol{y}+\boldsymbol{y}(h))\cdot\boldsymbol{x}-\mathrm{i}\omega t\}; \tag{44.24}$$

容易证明(44.23)和(44.24)式分别是无旋的和无散的. 可以用类似的级数

$$\boldsymbol{E}^{\perp} = \sum_h \boldsymbol{E}^{\perp}(h)\exp\{2\pi\mathrm{i}(\boldsymbol{y}+\boldsymbol{y}(h))\cdot\boldsymbol{x}-\mathrm{i}\omega t\}, \tag{44.25}$$

$$\boldsymbol{H}^{\perp} = \sum_h \boldsymbol{H}^{\perp}(h)\exp\{2\pi\mathrm{i}(\boldsymbol{y}+\boldsymbol{y}(h))\cdot\boldsymbol{x}-\mathrm{i}\omega t\} \tag{44.26}$$

把横电磁场表示出来，这里的系数是垂直于 $\boldsymbol{y}+\boldsymbol{y}(h)$ 的矢量，因而这些表达式是无散的. 把此级数代入(44.12)和(44.14)式，我们可以确定其系数

$$\begin{aligned}&2\pi\sum_h(\boldsymbol{y}+\boldsymbol{y}(h))\times\boldsymbol{E}^{\perp}(h)\exp\{2\pi\mathrm{i}(\boldsymbol{y}+\boldsymbol{y}(h))\cdot\boldsymbol{x}-\mathrm{i}\omega t\}\\&=\frac{\omega}{c}\sum_h\boldsymbol{H}^{\perp}(h)\exp\{2\pi\mathrm{i}(\boldsymbol{y}+\boldsymbol{y}(h))\cdot\boldsymbol{x}-\mathrm{i}\omega t\},\end{aligned} \tag{44.27}$$

$$\begin{aligned}&2\pi\sum_h(\boldsymbol{y}+\boldsymbol{y}(h))\times\boldsymbol{H}^{\perp}(h)\exp\{2\pi\mathrm{i}(\boldsymbol{y}+\boldsymbol{y}(h))\cdot\boldsymbol{x}-\mathrm{i}\omega t\}\\&=\frac{1}{c}\sum_h(-\omega\boldsymbol{E}^{\perp}(h)-\mathrm{i}4\pi\boldsymbol{J}^{\perp}(h))\\&\quad\times\exp\{2\pi\mathrm{i}(\boldsymbol{y}+\boldsymbol{y}(h))\cdot\boldsymbol{x}-\mathrm{i}\omega t\}.\end{aligned} \tag{44.28}$$

不同的平面波是独立的，于是得到

$$(\boldsymbol{y}+\boldsymbol{y}(h))\times\boldsymbol{E}^{\perp}(h)=\frac{\omega}{2\pi c}\boldsymbol{H}^{\perp}(h), \tag{44.29}$$

$$(\boldsymbol{y}+\boldsymbol{y}(h))\times\boldsymbol{H}^{\perp}(h)=\frac{\omega}{2\pi c}\left(-\boldsymbol{E}^{\perp}(h)-\frac{4\pi\mathrm{i}}{\omega}\boldsymbol{J}^{\perp}(h)\right). \tag{44.30}$$

将 $(\boldsymbol{y}+\boldsymbol{y}(h))$ 和(44.29)式构成矢量积，再利用(44.30)式消去磁场，我们得到

$$-(\boldsymbol{y}+\boldsymbol{y}(h))^2\boldsymbol{E}^{\perp}(h)=\left(\frac{\omega}{2\pi c}\right)^2\left(-\boldsymbol{E}^{\perp}(h)-\frac{4\pi\mathrm{i}}{\omega}\boldsymbol{J}^{\perp}(h)\right), \tag{44.31}$$

$$\boldsymbol{E}^{\perp}(h)=\left\{\frac{-\dfrac{4\pi\mathrm{i}}{\omega}}{1-\dfrac{4\pi^2c^2(\boldsymbol{y}+\boldsymbol{y}(h))^2}{\omega^2}}\right\}\boldsymbol{J}^{\perp}(h). \tag{44.32}$$

级数(44.25)或(44.26)的第一项都有相因子

$$\exp\{2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}-\mathrm{i}\omega t\}$$

代表着相应场的宏观值. 我们将用顶部加横线的字母表示宏观场的常数幅度. 于是，我们将宏观场写为

$$\bar{\boldsymbol{E}}^{\perp} \exp\{2\pi \mathrm{i} \boldsymbol{y} \cdot \boldsymbol{x} - \mathrm{i}\omega t\}, \tag{44.33}$$

这里 $\bar{\boldsymbol{E}}^{\perp}$ 可以从(44.32)式得出：

$$\bar{\boldsymbol{E}}^{\perp} = \boldsymbol{E}^{\perp}(0) = \frac{-\dfrac{4\pi \mathrm{i}}{\omega}}{1 - \dfrac{4\pi^2 c^2 y^2}{\omega^2}} \boldsymbol{J}^{\perp}(0). \tag{44.34}$$

由离子运动产生的介电极化强度如下所示：

$$\bar{\boldsymbol{P}} \exp\{2\pi \mathrm{i} \boldsymbol{y} \cdot \boldsymbol{x} - \mathrm{i}\omega t\}. \tag{44.35}$$

其幅度为

$$\bar{\boldsymbol{P}} = \frac{1}{v_a} \sum_k \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} \boldsymbol{w}(k). \tag{44.36}$$

同(44.22)式相比较，我们求得

$$\boldsymbol{J}(0) = -\mathrm{i}\omega \bar{\boldsymbol{P}}, \tag{44.37}$$

把与 $\boldsymbol{y}$ 平行的部分减去之后，由上式我们得到

$$\boldsymbol{J}^{\perp}(0) = -\mathrm{i}\omega \left\{ \bar{\boldsymbol{P}} - \frac{\boldsymbol{y}}{|\boldsymbol{y}|} \left(\frac{\boldsymbol{y}}{|\boldsymbol{y}|} \cdot \bar{\boldsymbol{P}} \right) \right\}. \tag{44.38}$$

因此也可以把(44.34)式写成

$$\bar{\boldsymbol{E}}^{\perp} = 4\pi \left\{ \frac{4\pi^2 c^2 y^2}{\omega^2} - 1 \right\}^{-1} \left\{ \bar{\boldsymbol{P}} - \frac{\boldsymbol{y}}{|\boldsymbol{y}|} \left(\frac{\boldsymbol{y}}{|\boldsymbol{y}|} \cdot \bar{\boldsymbol{P}} \right) \right\}. \tag{44.39}$$

纵向场的宏观值与第五章中讨论的宏观场是相同的. 因此由(30.26)式得到

$$\bar{\boldsymbol{E}}^{/\!/} = -4\pi \frac{\boldsymbol{y}}{|\boldsymbol{y}|} \left(\frac{\boldsymbol{y}}{|\boldsymbol{y}|} \cdot \bar{\boldsymbol{P}} \right). \tag{44.40}$$

把(44.39)和(44.40)式相加，我们获得宏观电场的幅度

$$\bar{\boldsymbol{E}} = \bar{\boldsymbol{E}}^{\perp} + \bar{\boldsymbol{E}}^{/\!/} = \frac{4\pi}{(n^2 - 1)} \left\{ \bar{\boldsymbol{P}} - n^2 \frac{\boldsymbol{y}}{|\boldsymbol{y}|} \left(\frac{\boldsymbol{y}}{|\boldsymbol{y}|} \cdot \bar{\boldsymbol{P}} \right) \right\}, \tag{44.41}$$

这里

$$n = \frac{2\pi c |\boldsymbol{y}|}{\omega}$$

显然是该光学波的折射率.

(44.41)式是晶体光学的基本方程(参阅附录Ⅷ). 为了讨论平面光波，我们可以用(44.41)式代替电介质中的宏观麦克斯韦方程. 实际上可以很容易证明，对平面波麦克斯韦方程化为方程(44.41).

到目前为止，我们仅考虑了按照(44.19)式运动的离子所产生的场. 方程(44.18)决定着离子的运动，我们将会看到，它导致了色散公式. 在附录Ⅸ中证明，该色散公式连同基本方程(44.41)提供了对光学波的独立的描述. 于是我们将获得一个有关光学波的理论，它完全抛开了唯象考虑.

让我们把(44.19)式代入运动方程(44.18)之中.因为除了最后一项之外,方程(44.18)与第31节中所讨论的相应的基础方程是等同的,所以将此方程乘以

$$-\frac{1}{\sqrt{m_k}}\exp\left\{-2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}\binom{l}{k}+i\omega t\right\},$$

则可直接同(31.19)式相比较,并可以写成

$$\begin{aligned}\omega^2 w_\alpha(k) &= \sum_{k',\beta}\overline{C}_{\alpha\beta}\binom{\boldsymbol{y}'}{kk'}\omega_\beta(k') - \frac{e_k}{\sqrt{m_k}}\overline{E}_\alpha \\ &- \frac{e_k}{\sqrt{m_k}}\exp\left\{-2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}\binom{l}{k}+i\omega t\right\}\lim_{\boldsymbol{x}\to\boldsymbol{x}\binom{l}{k}}\left\{E_\alpha^\perp(\boldsymbol{x})\right. \\ &\left.- \left(\text{由}\binom{l}{k}\text{在}\,\boldsymbol{x}\,\text{点产生的横向场}\right)_\alpha\right\}.\end{aligned} \tag{44.42}$$

把 $\boldsymbol{E}^\perp(\boldsymbol{x})$写成级数(见(44.25)式),并去掉第一项之后,我们可以把(44.42)式改写为

$$\begin{aligned}\omega^2 w_\alpha(k) &= \sum_{k',\beta}\overline{C}_{\alpha\beta}\binom{\boldsymbol{y}}{kk'}w_\beta(k') - \frac{e_k}{\sqrt{m_k}}\overline{E}_\alpha^{/\!/} \\ &- \frac{e_k}{\sqrt{m_k}}\exp\left\{-2\pi i\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}\binom{l}{k}+i\omega t\right\} \\ &\times \lim_{\boldsymbol{x}\to\boldsymbol{x}\binom{l}{k}}\left\{\sum_{h\neq 0}E_\alpha^\perp(h)\exp[2\pi i(\boldsymbol{y}+\boldsymbol{y}(h))\times\boldsymbol{x}\right. \\ &\left.- i\omega t] - \left(\text{由}\binom{l}{k}\text{在}\,\boldsymbol{x}\,\text{点产生的横向场}\right)_\alpha\right\}.\end{aligned} \tag{44.43}$$

(44.43)式的最后一项提供了内场横向部分的影响.在第五章中曾经讨论过的内场已被吸收进系数 $\overline{C}_{\alpha\beta}\binom{\boldsymbol{y}}{kk'}$中,实际上仅代表纵向部分或是静电近似中的内场值.最后一项是由于推迟效应所作的修正.我们记得,内场是由局域条件所决定的那部分电场;换言之,它提供的那部分电相互作用实际上具有有限的作用范围.只要以光速 c 穿越这样一段距离所需要的时间同所涉及的振动周期相比是微不足道的,(44.43)式最后一项就可以忽略,对于 $10^{-8}\sim10^{-7}$ cm 数量级的距离,所需要的时间具有 10^{-17} s 数量级,而在红外范围光学波的振动周期大约具有 10^{-13} s 数量级.因此,我们有意忽略(44.43)式中的最后一项,而将此方程改写为

$$\omega^2 w_\alpha(k) = \sum_{k',\beta}\overline{C}_{\alpha\beta}\binom{\boldsymbol{y}}{kk'}w_\beta(k') - \frac{e_k}{\sqrt{m_k}}\overline{E}_\alpha. \tag{44.44}$$

由这个方程得到一个色散公式,本质上它类似于先前在第33,34节中借助唯象能

量密度获得的色散公式. 把(33.3),(34.7),(34.8)和(34.9)式代入唯象理论方程(33.22),该方程可写为

$$\omega^2(\sqrt{v_\alpha}\,\overline{w}_\alpha(k)) = \sum_{k',\beta}\overline{C}^{(0)}_{\alpha\beta}(kk')(\sqrt{v_a}\,\overline{w}_\beta(k')) - \frac{e_k}{\sqrt{m_k}}\overline{E}_\alpha. \qquad (44.45)$$

我们注意到(44.45)和(44.44)式几乎是相同的：尤其是 $\sqrt{v_a}\,\overline{w}(k)$ 具有与 $w(k)$ 相同的意义(见(33.3)和(33.21)式)；二者都代表离子的约化位移. 这两个方程之间的唯一差别是在(44.44)式中的系数 $\overline{C}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} y \\ kk' \end{pmatrix}$ 在(44.45)式中被其长波极限 $\overline{C}^{(0)}_{\alpha\beta}(kk')\left(=\lim\limits_{y\to 0}\overline{C}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} y \\ kk' \end{pmatrix}\right)$ 所取代. (44.45)式以及由它导出的色散公式(33.37)都与波数 y 无关. 这是唯象理论固有的弱点，因为采用能量密度(33.1)式就直接意味着存在完美的微观均匀性，这在实际的光学波中当然只是近似地正确. 因此，严格说来，在第33,34节中讨论的色散公式仅在无限长波的极限下才是正确的.

对红外范围的光学波，其波长是如此之长(差不多是晶格常数的 10^5 倍)，使得系数 $\overline{C}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} y \\ kk' \end{pmatrix}$ 与 $\overline{C}^{(0)}_{\alpha\beta}(kk')$ 之间的差别十分小. 但是，由于这一差别，使(44.44)式产生了一个色散公式，该公式能够产生一种不同类型的光学效应，即旋光性(请看附录Ⅸ). 若把(44.44)式中的 $\overline{E}_\alpha$ 看成是外加场(参看第31节)，沿用第33节的步骤，由(44.44)式可以写出色散公式. 仿照(33.14)式我们来考虑(44.44)式中除掉最后一项所获得的线性齐次方程. 这些齐次方程到每个 y 都有 $3n$ 个独立的解. 相应的频率是下面久期方程的解：

$$\left|\omega^2\delta_{kk'}\delta_{\alpha\beta} - \overline{C}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} y \\ kk' \end{pmatrix}\right| = 0. \qquad (44.46)$$

把这些频率(标记法见第24节)表示为 $\overline{\omega}\begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix}$, $j=1,2,\cdots,3n$，这里字母上的横线用来把齐次方程的解与(44.44)式的解区别开来. 对某一频率 $\overline{\omega}\begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix}$, $3n$ 个量 $\overline{w}_\alpha\left(k\middle|\begin{matrix} y \\ j \end{matrix}\right)$, $k=0,1,\cdots,n-1$，同样满足方程[①]

$$\overline{\omega}^2\begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix}\overline{w}_\alpha\left(k\middle|\begin{matrix} y \\ j \end{matrix}\right) = \sum_{k',\beta}\overline{C}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} y \\ kk' \end{pmatrix}\overline{w}_\beta\left(k'\middle|\begin{matrix} y \\ j \end{matrix}\right). \qquad (44.47)$$

---

① 不要把 $\overline{w}_\alpha\left(k\middle|\begin{matrix} y \\ j \end{matrix}\right)$ 同(44.45)式中出现的 $\overline{w}_\alpha(k)$ 混淆起来.

由(31.25)式得出，$\bar{C}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \boldsymbol{y} \\ kk' \end{pmatrix}$构成了一个 $3n\times 3n$ 厄米矩阵. 因此所有频率都会是实数，我们可以选择这样的解，使得(参看第 38 节)

$$\left.\begin{aligned} \sum_{k,\alpha}\bar{w}_\alpha\left(k\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right)\bar{w}_\alpha^*\left(k\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right)&=\delta_{jj'},\\ \sum_{j}\bar{w}_\alpha\left(k\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right)\bar{w}_\beta^*\left(k'\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right)&=\delta_{kk'}\delta_{\alpha\beta},\end{aligned}\right\} \tag{44.48}$$

和

$$\bar{w}^*\left(k\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right)=\bar{w}\left(k\middle|\begin{matrix}-\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right). \tag{44.49}$$

沿用第 33 节的方法，把非齐次方程(44.44)的解写成齐次方程 $3n$ 个解的线性组合

$$\boldsymbol{w}(k)=\sum_j a_j\bar{\boldsymbol{w}}\left(k\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right). \tag{44.50}$$

把(44.50)式代入(44.44)式，并利用(44.47)式，我们得到

$$\omega^2\sum_j a_j\bar{w}_\alpha\left(k\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right)=\sum_{j'}a_{j'}\bar{\omega}^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}'\bar{w}_\alpha\left(k\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j'\end{matrix}\right)-\frac{e_k}{\sqrt{m_k}}\bar{E}_\alpha. \tag{44.51}$$

将此方程乘以 $\bar{w}_\alpha^*\left(k\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right)$，并对 k 和 α 求和，再利用(44.48)式，我们求得

$$a_j=\frac{1}{\bar{\omega}^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}-\omega^2}\left\{\sum_{k,\alpha}\frac{e_k\bar{w}_\alpha^*\left(k\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right)}{\sqrt{m_k}}\right\}\bar{E}_\alpha. \tag{44.52}$$

依照(44.36)式，可以从(44.50)和(44.52)式中很容易获得介电极化强度；我们求得

$$\bar{P}_\alpha=\frac{1}{v_a}\sum_k\frac{e_k w_\alpha(k)}{\sqrt{m_k}}=\sum_\beta a_{\alpha\beta}(\boldsymbol{y},\omega)\bar{E}_\beta, \tag{44.53}$$

这里

$$\begin{aligned} a_{\alpha\beta}(\boldsymbol{y},\omega)=&\frac{1}{v_a}\sum_j\left(\bar{\omega}^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}-\bar{\omega}^2\right)^{-1}\\ &\times\left\{\sum_{k'}\frac{e_{k'}\bar{w}_\beta^*\left(k'\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right)}{\sqrt{m_{k'}}}\right\}\left\{\sum_k\frac{e_k\bar{w}_\alpha\left(k\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right)}{\sqrt{m_k}}\right\} \end{aligned} \tag{44.54}$$

是介电极化率张量；我们看到，它依赖于波数 $\boldsymbol{y}$ 和频率.

由(44.54)式显然可见，极化率张量是厄米的：

$$a_{\alpha\beta}(\boldsymbol{y},\omega)=a^*_{\beta\alpha}(\boldsymbol{y},\omega). \tag{44.55}$$

而且，由(44.49)式可得

$$a_{\alpha\beta}(-\boldsymbol{y},\omega)=a^*_{\alpha\beta}(\boldsymbol{y},\omega). \tag{44.56}$$

因此，如果我们把 $a_{\alpha\beta}(\boldsymbol{y},\omega)$ 展开成 $\boldsymbol{y}$ 的级数，偶数项和奇数项应该分别为实数和虚数. 把这个张量分为实部和虚部之后，有

$$a_{\alpha\beta}(\boldsymbol{y},\omega)=a^{\mathrm{R}}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{y},\omega)+\mathrm{i}a^{\mathrm{I}}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{y},\omega), \tag{44.57}$$

这里各部分可表示成级数形式：

$$a^{\mathrm{R}}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{y},\omega)=a_{\alpha\beta}(\omega)+\frac{1}{2}\sum_{\gamma,\lambda}a_{\alpha\beta,\gamma\lambda}(\omega)y_\gamma y_\lambda+\cdots, \tag{44.58}$$

$$a^{\mathrm{I}}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{y},\omega)=\sum_{\gamma}a_{\gamma\beta,\gamma}(\omega)y_\gamma+\cdots \tag{44.59}$$

因为 $a^{\mathrm{I}}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{y},\omega)$ 的头一项对波数是线性的，所以对红外区的光学波来说，同实部相比虚部是十分小的. 由(44.55)式得出，$a^{\mathrm{R}}_{\alpha\beta}$ 是对称张量，而 $a^{\mathrm{I}}_{\alpha\beta}$ 是反对称张量. 因此，可以把(44.53)式改写为

$$D_\alpha=E_\alpha+4\pi\bar{P}_\alpha=\sum_{\beta}\varepsilon_{\alpha\beta}E_\beta+\mathrm{i}(\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{G}_\alpha), \tag{44.60}$$

这里

$$\varepsilon_{\alpha\beta}=\delta_{\alpha\beta}+4\pi a^{\mathrm{R}}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{y},\omega)=\varepsilon_{\beta\alpha} \tag{44.61}$$

及

$$G_1=4\pi a^{\mathrm{I}}_{23}(\boldsymbol{y},\omega)=-4\pi a^{\mathrm{I}}_{32}(\boldsymbol{y},\omega),\ \text{等等}. \tag{44.62}$$

$\boldsymbol{G}$ 称为回转矢量. 附录Ⅸ中证明，实数介电张量 $\varepsilon_{\alpha\beta}$ 和回转矢量 $\boldsymbol{G}$ 分别导致了双折射现象和旋光性.

如果使 $\bar{\omega}^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}$ 和 $\bar{\boldsymbol{w}}\left(k\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right)$ 具有 $\boldsymbol{y}$ 的级数形式，就可以明确地给出级数(44.58)和(44.59). 写出(见(31.20)式)

$$\bar{C}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ kk'\end{pmatrix}=\bar{C}^{(0)}_{\alpha\beta}(kk')+\mathrm{i}\sum_{\gamma}\bar{C}^{(1)}_{\alpha\beta,\gamma}(kk')y_\gamma+\cdots \tag{44.63}$$

之后，我们可以利用微扰方法，从齐次方程(44.47)中获得 $\bar{\omega}^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}$ 和 $\bar{\boldsymbol{w}}\left(k\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right)$ 的级数. 如果 $\bar{\omega}^2(j)$ 和 $\bar{\boldsymbol{w}}(k|j)$ 代表 $\boldsymbol{y}=\boldsymbol{0}$ 的极限下(44.47)式的解，也就是说，如果

$$\bar{\omega}^2(j)\bar{w}_\alpha(k|j)=\sum_{k',\beta}\bar{C}^{(0)}_{\alpha\beta}(kk')\bar{w}_\beta(k'|j), \tag{44.64}$$

那么就容易发现，微扰方法给出

$$\begin{aligned}\bar{\omega}^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}=\bar{\omega}^2(j)+\mathrm{i}\sum_{\gamma}\Big[\sum_{k,k'}\sum_{\alpha,\beta}\bar{C}^{(1)}_{\alpha\beta,\gamma}(kk')\\ \times\bar{w}_\alpha(k|j)\bar{w}_\beta(k'|j)\Big]y_\gamma+\cdots,\end{aligned} \tag{44.65}$$

$$\bar{w}_\alpha\left(k\left|\begin{matrix}y\\j\end{matrix}\right.\right)=\bar{w}_\alpha(k|j)+\mathrm{i}\sum_\gamma\left\{\sum_{j'}\frac{\sum\limits_{k',k''}\sum\limits_{\mu,\nu}\bar{C}^{(1)}_{\mu\nu,\gamma}(k'k'')\bar{w}_\mu(k'\mid j')\bar{w}_\nu(k''\mid j)}{\bar{\omega}^2(j)-\bar{\omega}^2(j')}\right.$$

$$\left.\times\bar{w}_\alpha(k\mid j')\right\}y_\gamma+\cdots \tag{44.66}$$

我们看到，在以上公式中 $\bar{\omega}^2(j)$，$\bar{w}(k|j)$，$\bar{C}^{(0)}_{\alpha\beta}(kk')$，$\bar{C}^{(1)}_{\alpha\beta,\gamma}(kk')$，…都是实数量（见第31节）.

为了讨论红外区域的光学波，我们只需保留(44.58)和(44.59)式中的头一项. 在这种近似下，利用 $\bar{\omega}^2(j)$和 $\bar{w}(k|j)$代替(44.54)式中的 $\bar{\omega}^2\begin{pmatrix}y\\j\end{pmatrix}$和 $\bar{w}\left(k\left|\begin{matrix}y\\j\end{matrix}\right.\right)$直接获得 $a^{\mathrm{R}}_{\alpha\beta}$；换言之，$\varepsilon_{\alpha\beta}$具有与长波极限 $\boldsymbol{y}=\mathbf{0}$ 相应的值，因而它与先前在第33，34节中获得的色散公式相同. 另一方面，借助于展开式(44.65)，(44.66)，把(44.54)式展开成级数，并取其线性项，从而获得回转矢量 $\boldsymbol{G}$. 利用关系式（见(26.4)式和第31节）

$$\bar{C}^{(1)}_{\alpha\beta,\gamma}(kk')=-\bar{C}^{(1)}_{\beta\alpha,\gamma}(k'k), \tag{44.67}$$

经过某些简化之后，可求得

$$G_1=-(4\pi/v_{\mathrm{a}})\sum_\gamma y_\gamma\sum_j\sum_{j'}\frac{1}{(\bar{\omega}^2(j)-\omega^2)(\bar{\omega}^2(j')-\omega^2)}$$

$$\times\left\{\sum_k\frac{e_k}{\sqrt{m_k}}\bar{w}_2(k|j)\right\}\left\{\sum_{k'}\frac{e_{k'}}{\sqrt{m_{k'}}}\bar{w}_3(k'|j')\right\}$$

$$\times\left\{\sum_{k'',\mu}\sum_{k''',\nu}\bar{w}_\mu(k''|j)\bar{C}^{(1)}_{\mu\nu,\gamma}(k''k''')\bar{w}_\nu(k'''|j')\right\}, \tag{44.68}$$

而且，将方程右边的指数2，3循环对易，可以获得其他分量. 由于(44.67)式，如果我们将指数2和3对易，那么右边表达式的符号会反转. 因此，也可以把(44.68)式表示成矢量形式

$$\boldsymbol{G}=(-2\pi/v_{\mathrm{a}})\sum_\gamma y_\gamma\sum_j\sum_{j'}\frac{1}{(\bar{\omega}^2(j)-\omega^2)(\bar{\omega}^2(j')-\omega^2)}$$

$$\times\left\{\sum_k\sum_{k'}\frac{e_ke_{k'}}{(m_km_{k'})^{\frac{1}{2}}}\bar{\boldsymbol{w}}(k|j)\times\bar{\boldsymbol{w}}(k'|j')\right\}$$

$$\times\left\{\sum_{k'',\mu}\sum_{k''',\nu}\bar{w}_\mu(k''|j)\bar{C}^{(1)}_{\mu\nu,\gamma}(k''k''')\bar{w}_\nu(k'''|j')\right\}. \tag{44.69}$$

正像我们曾经看到的那样，如果忽略横向电磁场，该系统的动力学过程可以用势函数来描述. 在第五章中我们曾讨论过的相应的振动模在本质上描述的是与势函数 Φ 相应的简正坐标的自由振荡. 在这种近似下，利用量子力学代替经典力学对振动模带来的影响仅仅体现在把简正坐标作为量子力学变数来处理. 上面的处理

以经典的方式考虑了这样的事实，即这样的振动模发射了一个横向电磁场，并受其影响而发生变化；加入这种修正之后，该振动模表示的就是光学波. 可以证明①，如果我们假定有一个与在经典处理中相同的横向电磁场作用于现在要按量子力学方法处理的简正坐标上，那么在离子上感应的量子力学电流与经典处理给出的值相同. 于是得出，离子运动的量子力学处理保持上面的经典理论结果完全不受影响.

45　光学效应的定域处理

应用第四章中建立起来的结果，也可以获得与微观理论结果相同的介电张量 $\epsilon_{\alpha\beta}(\omega)$ 公式. 在那一章中我们获得了有关分子系统光学效应的某些普遍公式，这个分子系统受到电磁波的作用，其波长大于分子系统中分子线度. 现在，晶体的色散公式实质上是一个定域关系，也就是说，它把宏观场与同一点上（在宏观意义上）的介电极化强度联系起来. 因此，如果晶体的任意局域部分其作为实际上是作为一个独立系统出现的，并且作用于这一局域部分的宏观场实际上具有外部施加场的效果，那么第四章中的普遍公式就可以直接用来建立晶体的色散公式. 正像我们在解释第一级方程(31.34)时所曾看到的那样，情况的确如此；我们看到，只要把宏观场解释为从外部施加到一个局域部分（与波长相比是小的）上的场，从动力学上讲，该部分实际上就与晶体的其余部分解除耦合. 而且我们记得，由于宏观场的分离，来源于局部均匀内应变的恢复力由系数 $\overline{C}_{\alpha\beta}^{(0)}(kk')$ 决定，而不是由 $C_{\alpha\beta}^{(0)}(kk')$ 决定，对于离子晶格，后者实际上是发散的. 像在第 38 节中解释的那样，如果我们为晶体的这样一个局域部分引进简正坐标，那么内应变就用零波数的坐标 $Q\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}$ 来描述. 因此，在定义坐标 $Q\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}$ 时，我们只需用

$$\sum_{k',\beta}\overline{C}_{\alpha\beta}^{(0)}(kk')e_{\beta}\left(k'\,\middle|\,\begin{matrix}\mathbf{0}\\ j\end{matrix}\right)=\omega^{2}\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}e_{\alpha}\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}\mathbf{0}\\ j\end{matrix}\right)\tag{45.1}$$

来代替 $\mathbf{y}=\mathbf{0}$ 时的方程(38.24)就行了. 就此而言，我们只需记住晶格波和简正坐标的关系式，正如第 38 节中讨论过的那样；特别要注意，系数 $D_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\mathbf{y}\\ kk'\end{pmatrix}$ 和 $C_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\mathbf{y}\\ kk'\end{pmatrix}$ 仅仅相差一个相因子，当 $\mathbf{y}=\mathbf{0}$ 时，相因子化为 1. 稍加考虑就会明白，关于 $Q\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}$ 的

① 请看 K. Huang, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **45**. 452 (1949).

这种定义与第 42 节中讨论静态现象时所引进的定义完全一致.

就像上一节那样，现在让我们利用刚性离子模型，把第四章的结果应用于离子晶格中由 N 个元胞组成的局域部分. 此时总电矩

$$\boldsymbol{M} = \sum_k e_k \boldsymbol{u}\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} \tag{45.2}$$

对核位移是线性的. 随之得到，对 N 个元胞电矩的级数展开式(39.11)化为

$$\delta M_\alpha = \sqrt{N}\sum_j M_\alpha\begin{pmatrix} \mathbf{0} \\ j \end{pmatrix} Q\begin{pmatrix} \mathbf{0} \\ j \end{pmatrix}. \tag{45.3}$$

利用(45.2)式，可求得(符号定义见(23.3)，(23.5)式)

$$M_{\alpha,\beta}(k) = M_{\alpha,\beta}\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = e_k \delta_{\alpha\beta}; \tag{45.4}$$

由(39.13)式得出(45.3)式中的系数为

$$M_\alpha\begin{pmatrix} \mathbf{0} \\ j \end{pmatrix} = \sum_k \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} e_\alpha\left(k \,\middle|\, \begin{matrix} \mathbf{0} \\ j \end{matrix}\right). \tag{45.5}$$

因为(45.3)式仅有线性项，所以在这种情形下我们仅有第一级色散(见第 21 节)，跃迁频率是 $\pm\omega\begin{pmatrix} \mathbf{0} \\ j \end{pmatrix}$. 因此由公式(21.12)直接给出极化率如下：

$$\{P_{\alpha\beta}^{vv}(\omega)\}_{\mathrm{Av}} = N\sum_j \frac{M_\alpha\begin{pmatrix} \mathbf{0} \\ j \end{pmatrix} M_\beta\begin{pmatrix} \mathbf{0} \\ j \end{pmatrix}}{\omega^2\begin{pmatrix} \mathbf{0} \\ j \end{pmatrix} - \omega^2}$$

$$= N\sum_j \frac{1}{\omega^2\begin{pmatrix} \mathbf{0} \\ j \end{pmatrix} - \omega^2}\left\{\sum_k \frac{e_k e_\alpha\left(k \,\middle|\, \begin{matrix} \mathbf{0} \\ j \end{matrix}\right)}{\sqrt{m_k}}\right\}\left\{\sum_{k'} \frac{e_{k'} e_\beta\left(k' \,\middle|\, \begin{matrix} \mathbf{0} \\ j \end{matrix}\right)}{\sqrt{m_k}}\right\}, \tag{45.6}$$

这里，由于刚性离子假设，在(21.12)式中描述电子极化率的项等于零. 将(45.6)式除以体积 Nv_a，得到介电极化率

$$a_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{v_a}\sum_j \frac{1}{\omega^2\begin{pmatrix} \mathbf{0} \\ j \end{pmatrix} - \omega^2}\left\{\sum_k \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} e_\alpha\left(k \,\middle|\, \begin{matrix} \mathbf{0} \\ j \end{matrix}\right)\right\}\left\{\sum_{k'} \frac{e_{k'}}{\sqrt{m_{k'}}} e_\beta\left(k' \,\middle|\, \begin{matrix} \mathbf{0} \\ j \end{matrix}\right)\right\}. \tag{45.7}$$

这个公式与上一节中得到的介电张量以及第 33，34 节中的结果完全等价. 把(34.7)，(34.8)，(34.9)和(33.3)式代入(33.14)及(33.18)式，我们立刻看到，这里得到的色散与(45.7)式相同.

同定域处理方法相比，微观处理对折射现象的具体机理提供了更深入的理解，而且能够说明主要依赖于光学波有限波长的那些效应，诸如旋光性等. 但是，微观方法缺乏灵活性，也十分繁杂. 首先，这种方法需要一个确切定义的模型（例如刚性离子、可极化离子），而且由于其复杂性，它不容易用来讨论更复杂的问题. 在随后几节中，我们将基于上面列举的定域处理方法，讨论更复杂的光学效应.

46 非简谐势对色散的影响

一般晶格结构的色散公式（45. 7）类似于各向同性双原子晶体的色散公式（7. 5），唯一的差别在于，前者一般出现一个以上的色散频率. 在第 10 节中曾经看到，仅对离色散频率不太近的频率这种类型的公式才正确地描述了光学色散. 而且作为对（45. 7）式的补充，我们有反厄米介电极化率，把（45. 3）和（45. 5）式代入（21. 13）式，很容易得到其表达式

$$\{R_{\alpha\beta}^{vv}(\omega)\}_{\mathrm{Av}}=\frac{\mathrm{i}\pi}{2v_a}\sum_j\frac{1}{\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}}\left\{\sum_k\frac{e_k}{\sqrt{m_k}}e_\alpha\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}\mathbf{0}\\ j\end{matrix}\right)\right\}\left\{\sum_{k'}\frac{e_{k'}}{\sqrt{m_{k'}}}e_\beta\left(k'\,\middle|\,\begin{matrix}\mathbf{0}\\ j\end{matrix}\right)\right\}$$

$$\times\left\{\delta\left(\omega+\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}\right)-\delta\left(\omega-\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}\right)\right\}. \tag{46.1}$$

在色散频率 $\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}$ 处该公式给出无限尖锐的吸收线，再一次与第 10 节中我们曾评述过的实验结果相矛盾.

在第 10 节中曾经阐明，在色散频率附近理论公式的失败是谐波近似的结果. 在谐波近似中，我们忽略了势函数中所有三级或更高级项，其结果是，晶格运动可以被分解成独立的振动模. 实际上，势函数的较高级项，即通常所说的非简谐项，在各种振动模之间提供了一种耦合. 正像我们在第 10 节中曾经解释的那样，预料这种耦合对光学波的影响在色散频率附近特别强. 概括地说，实验证据指出在色散频率 $\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}$ 附近吸收线变宽. 气体分子谱线的类似展宽可以理解为由于某种途径，分子可以同它的环境交换能量（例如自发发射、分子间的碰撞）. 类似地，在晶体中非简谐势提供了一个渠道，使色散振子和其他振动模之间交换能量.

泡利[1]，玻恩和布莱克曼[2]，布莱克曼[3]，巴恩斯，布拉顿和赛茨[4]等曾经研究过非简谐势对色散的影响.在实验上色散的次级结构(第10节)确立起来之前，泡利就研究了这个问题.泡利采用了质量相同的交替排列的正负离子线性链，得到了一个与特别公式(10.6)相同的色散公式.但这个公式不能说明所出现的次级结构.玻恩和布莱克曼仍然采用线性链模型，而把泡利的研究推广到质量不等的离子情形.他们的结果仍然保持与(10.6)式类似，但也有重要区别，即阻尼常数是频率 ω 的函数.一般说来，他们的结果与次级结构的特征是一致的.布莱克曼进一步把此理论推广到三维模型，大体上得到相同的结论.当这些作者采用经典力学方法的时候，巴恩斯、布拉顿和赛茨却发展了一种量子力学理论.他们的处理表明，在锐吸收线上叠加了一个连续吸收.换言之，他们的结果与在色散频率 $\omega\binom{\mathbf{0}}{j}$ 以外的区域存在吸收是一致的，但仍然要假定在色散频率存在无限尖锐的吸收线.他们的理论所存在的后面的这一弱点来源于将通常的二级微扰方法应用于实际上是连续能谱的情况.下面，我们基于最初由韦斯科普夫(V. Weisskopf)和维格纳(E. Wigner)[5]提出的方法，试图对这个问题提出一个更满意的量子力学处理.

让我们考虑一个由 N 个晶格元胞组成的晶体的有限部分，它受到宏观电场的作用：

$$\boldsymbol{E}(t)=\boldsymbol{E}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}+\boldsymbol{E}^{*}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}. \tag{46.2}$$

按照定域处理方法，$\boldsymbol{E}(t)$ 被认为是外部施加场；因此，在存在 $\boldsymbol{E}(t)$ 时，我们必须把相互作用项

$$\boldsymbol{E}(t)\cdot\left\{\sqrt{N}\sum_{j}\boldsymbol{M}\binom{\mathbf{0}}{j}Q\binom{\mathbf{0}}{j}\right\} \tag{46.3}$$

加到 N 个元胞的哈密顿量中去.我们利用展开式(39.11)表示电矩，并忽略了所有二级和更高级项.(作为一个特例，这里所隐含的近似包含了刚性离子模型.)

由(39.2)式我们可以直接写出 N 个元胞的非简谐势

$$\frac{1}{6}\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{y},j}^{N}\sum_{\boldsymbol{y}',j'}^{N}\sum_{\boldsymbol{y}'',j''}^{N}\Delta(\boldsymbol{y}+\boldsymbol{y}'+\boldsymbol{y}'')\Phi\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}&\boldsymbol{y}'&\boldsymbol{y}''\\ j&j'&j''\end{pmatrix}Q\binom{\boldsymbol{y}}{j}Q\binom{\boldsymbol{y}'}{j'}Q\binom{\boldsymbol{y}''}{j''}$$
$$+\frac{1}{24}\frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{y},j}^{N}\sum_{\boldsymbol{y}',j'}^{N}\sum_{\boldsymbol{y}'',j''}^{N}\sum_{\boldsymbol{y}''',j'''}^{N}\Delta(\boldsymbol{y}+\boldsymbol{y}'+\boldsymbol{y}''+\boldsymbol{y}''')$$

---

① W. Pauli, *Verh. d. D. Phys. Ges.* (3) **6**, 10 (1925).

② M. Born, M. Blackman, *Zeit. f. Phys.* **82**, 551 (1933).

③ M. Blackman, 同上, **86**, 421 (1933).

④ R. B. Barnes, R. R. Brattain, F. Seitz, *Phys. Rev.* **48**, 582 (1935).

⑤ V. Weisskopf, E. Wigner, *Zeit. f. Phys.* **63**, 54; **65**, 18 (1930).

$$\times \Phi\begin{pmatrix} y & y' & y'' & y''' \\ j & j' & j'' & j''' \end{pmatrix} Q\begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix} Q\begin{pmatrix} y' \\ j' \end{pmatrix} Q\begin{pmatrix} y'' \\ j'' \end{pmatrix} Q\begin{pmatrix} y''' \\ j''' \end{pmatrix}, \tag{46.4}$$

这些系数的定义见(39.9)式. 我们看到,在(46.3)式所表示的近似中,只有模$\begin{pmatrix} \mathbf{0} \\ j \end{pmatrix}$才直接同电场相互作用,并决定了感应极化强度. 因此,就此而论,其他振子(振动模)的作用本质上是作为一种黏滞介质消耗了色散振子$\begin{pmatrix} \mathbf{0} \\ j \end{pmatrix}$的能量,而后者是由场推动的. 在(46.4)式中不含$Q\begin{pmatrix} \mathbf{0} \\ j \end{pmatrix}$的项其效果是将这些耗散振子的性质多少加了些修正;作为一级近似,我们可以忽略这些项. 在(46.4)式的其余项中,只需要考虑$Q\begin{pmatrix} \mathbf{0} \\ j \end{pmatrix}$的那些线性项,因为可以证明,其余的项仅仅通过与$1/\sqrt{N}$或其高次幂成正比的项影响结果. 而且,不同的色散振子仅仅间接地通过耗散振子彼此发生影响;由于耗散振子的数量很大,可以忽略这样的效应. 因此,可以分别考虑每一个色散振子产生的介电极化强度. 为了讨论一个振子的贡献,可以采用下面的非简谐势:

$$\begin{aligned} \Phi_j^A = & \frac{1}{2}\frac{1}{\sqrt{N}} Q\begin{pmatrix} \mathbf{0} \\ j \end{pmatrix} \sum_{y,j'}^{N} \sum_{y',j''}^{N} \Delta(y+y') \Phi\begin{pmatrix} \mathbf{0} & y & y' \\ j & j' & j'' \end{pmatrix} Q\begin{pmatrix} y \\ j' \end{pmatrix} Q\begin{pmatrix} y' \\ j'' \end{pmatrix} \\ & + \frac{1}{6}\frac{1}{\sqrt{N}} Q\begin{pmatrix} \mathbf{0} \\ j \end{pmatrix} \sum_{y,j'}^{N} \sum_{y',j''}^{N} \sum_{y'',j'''}^{N} \Delta(y+y'+y'') \\ & \times \Phi\begin{pmatrix} \mathbf{0} & y & y' & y'' \\ j & j' & j'' & j''' \end{pmatrix} Q\begin{pmatrix} y \\ j' \end{pmatrix} Q\begin{pmatrix} y' \\ j'' \end{pmatrix} Q\begin{pmatrix} y'' \\ j''' \end{pmatrix} + \cdots. \end{aligned} \tag{46.5}$$

这里利用了这样一个事实,即$\Delta(y+y'+\cdots)\Phi\begin{pmatrix} y & y' & \cdots \\ j & j' & \cdots \end{pmatrix}$对指数$\begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} y' \\ j' \end{pmatrix}, \cdots$是完全对称的(见第 39 节).

下面我们将利用类似韦斯科普夫和维格纳用过的微扰方法,考虑非简谐势(46.5)式和电相互作用(46.3)式的联合效应. 现在将对这个方法作些解释.

一般地,如果

$$\psi_n = e^{-\omega_n t}\phi_n \quad (\hbar\omega_n = E_n)$$

是薛定谔方程

$$H^0\psi_n = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi_n$$

之归一化的时间相关解,那么微扰波动方程

$$(H^0 + H')\Phi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Phi$$

的解可以用函数 ψ_n 表示如下：

$$\Phi = \sum_n a_n \psi_n. \tag{46.6}$$

众所周知，系数 a_n 是时间的函数，满足方程

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\mathrm{d}a_n}{\mathrm{d}t} = \sum_{n'} \langle n | H' | n' \rangle a_{n'} \exp\{\mathrm{i}(\omega_n - \omega_{n'})t\}, \tag{46.7}$$

这里 $\langle n | H' | n' \rangle$ 表示由 ϕ_n^* 和 $\phi_{n'}$ 构成的 H' 的矩阵元. 如果我们首先解释韦斯科普夫和维格纳为计算存在微扰 H' 时状态 ψ_0 的寿命所采用的方法，将会省掉许多麻烦. 把此状态表示成(46.6)式的形式，初始条件为

$$a_0 = 1,\ a_n = 0\ (n \neq 0) \quad 在\ t = 0, \tag{46.8}$$

亦即在 $t=0$ 时，系统处于状态 ψ_0. 沿用韦斯科普夫和维格纳的步骤来解方程(46.7)，先令

$$a_0 = \mathrm{e}^{-\Gamma t}, \tag{46.9}$$

这里 $1/2\Gamma$ 是概率衰减到 $t=0$ 之值的 $1/\mathrm{e}$ 时所用的时间，即**寿命**. 而且，在 $n \neq 0$ 的方程中，我们在方程的右边仅仅保留了含 a_0 的项(一级微扰). 于是 $n \neq 0$ 的方程变为

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\mathrm{d}a_n}{\mathrm{d}t} = \langle n | H' | 0 \rangle \exp\{-\Gamma t + \mathrm{i}(\omega_n - \omega_0)t\} \quad (n \neq 0). \tag{46.10}$$

鉴于初始条件(46.8)，我们将(46.10)式从 $t=0$ 开始对 t 积分，得到

$$a_n = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar} \frac{\exp[-\Gamma t + \mathrm{i}(\omega_n - \omega_0)t)] - 1}{-\Gamma + \mathrm{i}(\omega_n - \omega_0)} \langle n | H' | 0 \rangle \quad (n \neq 0). \tag{46.11}$$

还必须考虑 $n=0$ 时的方程(46.7). 我们发现，当把(46.9)和(46.11)式代入时，方程化为下面的形式：

$$\Gamma = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{n'} \frac{1 - \exp[\Gamma t - \mathrm{i}(\omega_{n'} - \omega_0)t)]}{\mathrm{i}(\omega_{n'} - \omega_0) - \Gamma} |\langle n' | H' | 0 \rangle|^2. \tag{46.12}$$

很明显，只有右边的表达式是与 t 无关的常数，这个方程才可以满足. 这仅在我们将要介绍的情形下才成立.

韦斯科普夫-维格纳的解适用于状态 n' 实际上覆盖了一个连续能谱的情况. 对这样的态，我们可以按照跃迁频率

$$\omega = \omega_0 - \omega_{n'}, \tag{46.13}$$

把状态 n' 排列成序，并定义一个 ω 的函数如下：

$$\gamma_0(\omega) = \frac{\pi}{\hbar^2} \lim_{\Delta\omega \to 0} \frac{1}{\Delta\omega} \sum_{(n')}^{\omega} |\langle n' | H' | 0 \rangle|^2, \tag{46.14}$$

这里的符号 $\sum_{(n')}^{\omega}$ 意味着求和是对状态 n' 进行的，其跃迁频率处于 ω 到 $\omega + \Delta\omega$ 间隔

内. γ 的角标是指初态，跃迁频率是相对它定义的①. 借助这个函数，显然可以把方程(46.12)改写成下面的形式：

$$\Gamma = \frac{1}{\pi}\int\left\{\frac{1-\exp[\Gamma t+\mathrm{i}\omega t]}{-\mathrm{i}\omega-\Gamma}\right\}\gamma_0(\omega)\mathrm{d}\omega. \tag{46.15}$$

通常假定(46.15)式右边的积分等于

$$\int\left\{\frac{1-\exp[\Gamma t+\mathrm{i}\omega t]}{-\mathrm{i}\omega-\Gamma}\right\}\gamma_0(\omega)\mathrm{d}\omega = \pi\gamma_0(0). \tag{46.16}$$

但是这个公式并不是无条件地正确. 首先，这个积分一般带有一个虚部；这部分常被忽略，因为对于使用这个公式的那类问题(例如阻尼情况)，其实部要重要得多. 而且，由(46.16)式给出的实部仅对 Γ 有实数值，并仅对参数 t 的有限范围才正确. 在 $\omega=0$ 附近，函数 $\gamma_0(\omega)$ 越均匀一致，参数 t 的这个范围越宽；为了使解 $a_0=\exp[-\Gamma t]$在其寿命内的较大部分时间里都是有效的，$\gamma_0(\omega)$必须在与 Γ 可相比较的频率范围内都是常数. 现在暂且假定(46.16)是有效的；在本节末，我们将推导这个公式，并讨论它的各种限制.

从(46.16)式得到

$$\int\left\{\frac{1-\exp[\Gamma t+\mathrm{i}(\omega-c)t]}{-\mathrm{i}(\omega-c)-\Gamma}\right\}\gamma_0(\omega)\mathrm{d}\omega = \pi\gamma_0(c). \tag{46.17}$$

对后面的讨论，这个公式将是有用的.

鉴于(46.16)式，(46.15)式化为

$$\Gamma = \gamma_0(0), \tag{46.18}$$

上式一方面表明(46.9)式是一个适当的解，而另一方面，它确定了阻尼常数 Γ 的值. 因为$|a_0|^2=\exp[-2\Gamma t]$是系统在时间 t 处于状态 0 的概率，所以这个态的平均寿命为

$$\int_0^\infty \mathrm{e}^{-2\Gamma t}t\,\mathrm{d}t\Big/\int_0^\infty \mathrm{e}^{-2\Gamma t}\,\mathrm{d}t = \frac{1}{2\Gamma}. \tag{46.19}$$

正像我们曾经解释的那样，我们将把电相互作用(46.3)式和非简谐势(46.5)式结合起来按微扰处理. 未微扰系统的波函数是以实数简正坐标为变量的简单简谐振子波函数的乘积；对后者，我们将使用第二类实数简正坐标(第 38 节). 因此，不存在微扰时系统的稳定态可用量子数 $v\binom{\mathbf{0}}{1}, v\binom{\mathbf{0}}{2}, \cdots, v\binom{\boldsymbol{y}}{j}$来说明，这些量子数描述了与实数简正坐标 $q\binom{\boldsymbol{y}}{j}$相应的各个振子的状态.

让我们假定，在 $t=t_0$ 时刻，系统处于 0 态，具有量子数

① 只要状态 n'覆盖了一个连续能谱，这种类型的函数可以相对任何状态来定义.

$$v^0\binom{\mathbf{0}}{1}, v^0\binom{\mathbf{0}}{2}, \cdots, v^0\binom{\mathbf{y}}{j}, \cdots \quad (\text{状态 } 0). \tag{46.20}$$

使一个色散振子的量子数改变±1所得到的状态具有量子数

$$v^0\binom{\mathbf{0}}{1}, v^0\binom{\mathbf{0}}{2}, \cdots, v^0\binom{\mathbf{0}}{j} \pm 1, \cdots, v^0\binom{\mathbf{y}}{j}, \cdots \quad (\text{状态 } \pm j) \tag{46.21}$$

将被指定为状态$\pm j$. 所有其他状态我们一般都用字母s表示. 我们注意到,仅对于从状态0到状态$\pm j(j=1,\cdots,3n)$的跃迁电相互作用(46.3)式才具有非零矩阵元.

在较早讨论的微扰图像中所用的微扰H'在现在代表(46.3)与(46.5)式之和,而展开式(46.6)是相对未微扰态$0,\pm j$和s做出的. 按照我们的假设,展开式系数满足下面的初始条件:

$$a_0 = 1 \text{ 及全部 } a_{\pm j}, a_s = 0, \quad \text{在 } t = t_0. \tag{46.22}$$

如果写出0状态的方程(46.7),则方程右边的项可分为两组,分别来源于非简谐势和电相互作用. 同前者相比,我们有意忽略后者,因为在讨论色散现象时,仅限于与光学波强度无关的情形,所以可以把电场看做是无限小量. 于是,确定系数a_0的问题就化为韦斯科普夫-维格纳问题,其微扰是非简谐势Φ_j^{A}(46.5)式. 因此对于a_0有

$$a_0 = \mathrm{e}^{-\Gamma_0\tau}, \quad \Gamma_0 = \gamma_0(0), \tag{46.23}$$

这里

$$\gamma_0(0) = \frac{\pi}{\hbar^2}\lim_{\Delta\omega\to 0}\frac{1}{\Delta\omega}\sum_{(n')}^{0} |\langle n' | \Phi_j^{\mathrm{A}} | 0\rangle|^2, \tag{46.24}$$

τ是自t_0算起的时间:

$$\tau = t - t_0. \tag{46.25}$$

对于状态$\pm j$,方程(46.7)可写成

$$\begin{aligned} \mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}a_{\pm j}}{\mathrm{d}t} = & \sqrt{N}\boldsymbol{M}\binom{\mathbf{0}}{j}\Big\{\boldsymbol{E}\exp\Big[\mathrm{i}\Big(\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j} - \omega\Big)t\Big] \\ & + \boldsymbol{E}^*\exp\Big[\mathrm{i}\Big(\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j} + \omega\Big)t\Big]\Big\}\Big\langle \pm j\Big|\boldsymbol{Q}\binom{\mathbf{0}}{j}\Big|0\Big\rangle\mathrm{e}^{-\Gamma_0\tau} \\ & + \sum_s a_s\langle \pm j|\Phi_j^{\mathrm{A}}|s\rangle\exp[\mathrm{i}(\omega_{\pm j} - \omega_s)t]. \end{aligned} \tag{46.26}$$

右边第一项描述了由电相互作用引起的从状态0开始的跃迁. 对状态s的求和描述了由非简谐势引起的状态$\pm j$的阻尼. 基于与推导系数a_0时相同的理由,这里忽略了由电相互作用引起的同状态s的耦合. 利用关于a_s的方程(46.7)

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}a_s}{\mathrm{d}t} = a_{\pm j}\langle s|\Phi_j^{\mathrm{A}}|\pm j\rangle\exp[\mathrm{i}(\omega_s - \omega_{\pm j})t], \tag{46.27}$$

可以把阻尼项中系数a_s消掉,就像在韦斯科普夫-维格纳问题中所做的那样.

(46.26)和(46.27)式要一起考虑，或者同时取上面的符号，或者同时取下面的符号. 采用(46.27)式实际上就忽略了各种状态$\pm j$的阻尼之间的相互干扰；显然这是一个二级效应.

为了解方程(46.26)和(46.27)，对系数$a_{\pm j}$需要一个试解. 令

$$a_{\pm j}=A_{\pm j}\exp\left[\mathrm{i}\left(\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j}-\omega\right)t_0\right]\left\{\exp\left[\mathrm{i}\left(\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j}-\omega\right)\tau-\Gamma_0\tau\right]-\mathrm{e}^{-\Gamma_{\pm j}\tau}\right\}$$
$$+B_{\pm j}\exp\left[\mathrm{i}\left(\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j}+\omega\right)t_0\right]\left\{\exp\left[\mathrm{i}\left(\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j}+\omega\right)\tau-\Gamma_0\tau\right]-\mathrm{e}^{-\Gamma_{\pm j}\tau}\right\}. \tag{46.28}$$

这个表达式显然满足初始条件(46.22). 当然，含有t_0的因子可以吸收进待定常数$A_{\pm j}$，$B_{\pm j}$中；但是，就此表达式的形式看，可以证明系数$A_{\pm j}$，$B_{\pm j}$与t_0无关. 现将(46.28)式代入(46.27)式，并从0开始对τ积分，可得

$$a_s=-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left\{A_{\pm j}\left\{\frac{\exp\left[\mathrm{i}\left(\omega_s-\omega_{\pm j}\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j}-\omega\right)\tau-\Gamma_0\tau\right]-1}{\mathrm{i}\left(\omega_s-\omega_{\pm j}\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j}-\omega\right)-\Gamma_0}\right.\right.$$
$$\left.-\frac{\exp[\mathrm{i}(\omega_s-\omega_{\pm j})\tau-\Gamma_{\pm j}\tau]-1}{\mathrm{i}(\omega_s-\omega_{\pm j})-\Gamma_{\pm j}}\right\}\exp\left[\mathrm{i}\left(\omega_s-\omega_{\pm j}\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j}-\omega\right)t_0\right]$$
$$+B_{\pm j}\left\{\frac{\exp\left[\mathrm{i}\left(\omega_s-\omega_{\pm j}\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j}+\omega\right)t-\Gamma_0\tau\right]-1}{\mathrm{i}\left(\omega_s-\omega_{\pm j}\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j}+\omega\right)-\Gamma_0}\right.$$
$$\left.-\frac{\exp[\mathrm{i}(\omega_s-\omega_{\pm j})\tau-\Gamma_{\pm j}\tau]-1}{\mathrm{i}(\omega_s-\omega_{\pm j})-\Gamma_{\pm j}}\right\}$$
$$\left.\times\exp\left[\mathrm{i}\left(\omega_s-\omega_{\pm j}\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j}+\omega\right)t_0\right]\right\}\langle s|\Phi_j^{\mathrm{A}}|\pm j\rangle. \tag{46.29}$$

把(46.29)式代入(46.26)式，可以把阻尼项转换为对跃迁频率$\omega_{\pm j}-\omega_s$从$\pm j$到s的积分，即

$$\omega_{\pm}=\omega_{\pm j}-\omega_s. \tag{46.30}$$

为此要引入下面的与(46.14)式类似的函数：

$$\gamma_{\pm j}(\omega_{\pm}) = \frac{\pi}{\hbar^2} \lim_{\Delta\omega_{\pm}\to 0} \frac{1}{\Delta\omega_{\pm}} \sum_{(s)}^{\omega_{\pm}} |\langle s|\Phi_j^{A}|\pm j\rangle|^2, \tag{46.31}$$

于是我们看到(46.26)式可写成如下形式：

$$\begin{aligned}
&A_{\pm j}\left[\mathrm{i}\left(\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j}-\omega\right)-\Gamma_0\right]\exp\left[\mathrm{i}\left(\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j}-\omega\right)t-\Gamma_0\tau\right] \\
&\quad + A_{\pm j}\Gamma_{\pm j}\exp\left[\mathrm{i}\left(\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j}-\omega\right)t_0-\Gamma_{\pm j}\tau\right]+B_{\pm j}\left[\mathrm{i}\left(\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j}+\omega\right)-\Gamma_0\right] \\
&\quad \times\exp\left[\mathrm{i}\left(\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j}+\omega\right)t-\Gamma_0\tau\right]+B_{\pm j}\Gamma_{\pm j}\exp\left[\mathrm{i}\left(\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j}+\omega\right)t_0-\Gamma_{\pm j}\tau\right] \\
&=-(\mathrm{i}/\hbar)\sqrt{N}\left\{\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{M}\binom{\mathbf{0}}{j}\exp\left[\mathrm{i}\left(\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j}-\omega\right)t-\Gamma_0\tau\right]\right. \\
&\quad \left.+\boldsymbol{E}^*\cdot\boldsymbol{M}\binom{\mathbf{0}}{j}\exp\left[\mathrm{i}\left(\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j}+\omega\right)t-\Gamma_0\tau\right]\right\}\left\langle\pm j\left|\boldsymbol{Q}\binom{\mathbf{0}}{j}\right|0\right\rangle \\
&\quad -\frac{1}{\pi}A_{\pm j}\exp\left[\mathrm{i}\left(\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j}-\omega\right)t-\Gamma_0\tau\right] \\
&\quad \times\int\gamma_{\pm j}(\omega_{\pm})\left\{\frac{1-\exp\left[\mathrm{i}\left(\omega_{\pm}\mp\omega\binom{\mathbf{0}}{j}+\omega\right)\tau+\Gamma_0\tau\right]}{-\mathrm{i}\left(\omega_{\pm}\mp\omega\binom{\mathbf{0}}{j}+\omega\right)-\Gamma_0}\right\}\mathrm{d}\omega_{\pm} \\
&\quad +\frac{1}{\pi}A_{\pm j}\exp\left[\mathrm{i}\left(\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j}-\omega\right)t_0-\Gamma_{\pm j}\tau\right] \\
&\quad \times\int\gamma_{\pm j}(\omega_{\pm})\left\{\frac{1-\exp[\mathrm{i}\omega_{\pm}\tau+\Gamma_{\pm j}\tau]}{-\mathrm{i}\omega_{\pm}-\Gamma_{\pm j}}\right\}\mathrm{d}\omega_{\pm} \\
&\quad -\frac{1}{\pi}B_{\pm j}\exp\left[\mathrm{i}\left(\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j}+\omega\right)t-\Gamma_0\tau\right] \\
&\quad \times\int\gamma_{\pm j}(\omega_{\pm})\left\{\frac{1-\exp\left[\mathrm{i}\left(\omega_{\pm}\mp\omega\binom{\mathbf{0}}{j}-\omega\right)\tau+\Gamma_0\tau\right]}{-\mathrm{i}\left(\omega_{\pm}\mp\omega\binom{\mathbf{0}}{j}-\omega\right)-\Gamma_0}\right\}\mathrm{d}\omega_{\pm} \\
&\quad +\frac{1}{\pi}B_{\pm j}\exp\left[\mathrm{i}\left(\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j}+\omega\right)t_0-\Gamma_{\pm j}\tau\right] \\
&\quad \times\int\gamma_{\pm j}(\omega_{\pm})\left\{\frac{1-\exp[\mathrm{i}\omega_{\pm}\tau+\Gamma_{\pm j}\tau]}{-\mathrm{i}\omega_{\pm}-\Gamma_{\pm j}}\right\}\mathrm{d}\omega_{\pm}.
\end{aligned} \tag{46.32}$$

利用(46.17)式给出的积分值，可得

$$
\begin{aligned}
&A_{\pm j}\left[\mathrm{i}\left(\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j}-\omega\right)-\Gamma_0\right]\exp\left[\mathrm{i}\left(\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j}-\omega\right)t-\Gamma_0\tau\right]\\
&\quad+A_{\pm j}\Gamma_{\pm j}\exp\left[\mathrm{i}\left(\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j}-\omega\right)t_0-\Gamma_{\pm j}\tau\right]\\
&\quad+B_{\pm j}\left[\mathrm{i}\left(\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j}+\omega\right)-\Gamma_0\right]\exp\left[\mathrm{i}\left(\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j}+\omega\right)t-\Gamma_0\tau\right]\\
&\quad+B_{\pm j}\Gamma_{\pm j}\exp\left[\mathrm{i}\left(\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j}+\omega\right)t_0-\Gamma_{\pm j}\tau\right]\\
&=-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\sqrt{N}\left\langle\pm j\left|Q\binom{\mathbf{0}}{j}\right|0\right\rangle\left\{\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{M}\binom{\mathbf{0}}{j}\exp\left[\mathrm{i}\left(\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j}-\omega\right)t-\Gamma_0\tau\right]\right.\\
&\quad\left.+\boldsymbol{E}^*\cdot\boldsymbol{M}\binom{\mathbf{0}}{j}\exp\left[\mathrm{i}\left(\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j}+\omega\right)t-\Gamma_0\tau\right]\right\}\\
&\quad-A_{\pm j}\exp\left[\mathrm{i}\left(\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j}-\omega\right)t-\Gamma_0\tau\right]\gamma_{\pm j}\left(\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j}-\omega\right)\\
&\quad+A_{\pm j}\exp\left[\mathrm{i}\left(\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j}-\omega\right)t_0-\Gamma_{\pm j}\tau\right]\gamma_{\pm j}(0)\\
&\quad-B_{\pm j}\exp\left[\mathrm{i}\left(\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j}+\omega\right)t-\Gamma_0\tau\right]\gamma_{\pm j}\left(\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j}+\omega\right)\\
&\quad+B_{\pm j}\exp\left[\mathrm{i}\left(\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j}+\omega\right)t_0-\Gamma_{\pm j}\tau\right]\gamma_{\pm j}(0).
\end{aligned}
\tag{46.33}
$$

在这个方程中出现了如下类型的时间相关因子：

$$
\exp\left[\mathrm{i}\left(\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j}-\omega\right)t-\Gamma_0\tau\right],
$$

$$
\exp\left[\mathrm{i}\left(\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j}+\omega\right)t-\Gamma_0\tau\right],\quad\exp[-\Gamma_{\pm j}\tau].
$$

把带有相同时间相关因子的项集中在一起，并使相应的系数等于零，就可以满足这个方程. 于是我们获得以下各种常数值：

$$
A_{\pm j}=-\frac{1}{\hbar}\frac{\sqrt{N}\boldsymbol{M}\binom{\mathbf{0}}{j}\cdot\boldsymbol{E}\left\langle\pm j\left|Q\binom{\mathbf{0}}{j}\right|0\right\rangle}{\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j}-\omega+\mathrm{i}\left[\Gamma_0-\gamma_{\pm j}\left(\pm\omega\binom{\mathbf{0}}{j}-\omega\right)\right]},\tag{46.34}
$$

$$B_{\pm j}=-\frac{1}{\hbar}\frac{\sqrt{N}\boldsymbol{M}\binom{\boldsymbol{0}}{j}\cdot\boldsymbol{E}^{*}\left\langle\pm j\left|Q\binom{\boldsymbol{0}}{j}\right|0\right\rangle}{\pm\omega\binom{\boldsymbol{0}}{j}+\omega+\mathrm{i}\left[\Gamma_{0}-\gamma_{\pm j}\left(\pm\omega\binom{\boldsymbol{0}}{j}+\omega\right)\right]},\tag{46.35}$$

和

$$\Gamma_{\pm j}=\gamma_{\pm j}(0).\tag{46.36}$$

这些常数完全确定了系数 $a_{\pm j}$ 的表达式(46.28). $A_{\pm j}$，$B_{\pm j}$，还有系数 $a_{\pm j}$，对电场都是线性的.

现在由色散振子 $\binom{\boldsymbol{0}}{j}$ 引起的感应电矩是电矩算符

$$\sqrt{N}\boldsymbol{M}\binom{\boldsymbol{0}}{j}Q\binom{\boldsymbol{0}}{j}$$

的期望值. 利用微扰波函数 $\Phi=\sum a_{n}\psi_{n}$，求出这个算符的期望值，仅保留最低级次的非零项，我们得到色散振子 $\binom{\boldsymbol{0}}{j}$ 引起的感应电矩表达式

$$\sqrt{N}\boldsymbol{M}\binom{\boldsymbol{0}}{j}\left\{\left\langle 0\left|Q\binom{\boldsymbol{0}}{j}\right|+j\right\rangle a_{0}^{*}a_{+j}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega\binom{0}{j}t}\right.$$

$$\left.+\left\langle 0\left|Q\binom{\boldsymbol{0}}{j}\right|-j\right\rangle a_{0}^{*}a_{-j}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega\binom{0}{j}t}+\text{复共轭}\right\}.\tag{46.37}$$

用体积 Nv_{a} 除此表达式，再分别利用 a_0 和 $a_{\pm j}$ 的表达式(46.23)及(46.28)，可得介电极化强度，它可以写成下面的形式：

$$\frac{1}{v_{\mathrm{a}}\sqrt{N}}\boldsymbol{M}\binom{\boldsymbol{0}}{j}\left\{A_{+j}\left\langle 0\left|Q\binom{\boldsymbol{0}}{j}\right|+j\right\rangle\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}\left[\exp(-2\Gamma_{0}\tau)\right.\right.$$

$$\left.-\exp\left(-\mathrm{i}\left(\omega\binom{\boldsymbol{0}}{j}-\omega\right)\tau-(\Gamma_{0}+\Gamma_{+j})\tau\right)\right]$$

$$+B_{+j}\left\langle 0\left|Q\binom{\boldsymbol{0}}{j}\right|+j\right\rangle\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}\left[\exp(-2\Gamma_{0}\tau)\right.$$

$$\left.-\exp\left(-\mathrm{i}\left(\omega\binom{\boldsymbol{0}}{j}+\omega\right)\tau-(\Gamma_{0}+\Gamma_{+j})\tau\right)\right]$$

$$+A_{-j}\left\langle 0\left|Q\binom{\boldsymbol{0}}{j}\right|-j\right\rangle\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\left[\exp(-2\Gamma_{0}\tau)\right.$$

$$\left.-\exp\left(+\mathrm{i}\left(\omega\binom{\boldsymbol{0}}{j}+\omega\right)\tau-(\Gamma_{0}+\Gamma_{-j})\tau\right)\right]$$

$$
+B_{-j}\left\langle 0\left|Q\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\j\end{pmatrix}\right|-j\right\rangle e^{i\omega t}\left[\exp(-2\Gamma_0\tau)\right.
$$

$$
\left.-\exp\left(+i\left(\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\j\end{pmatrix}-\omega\right)\tau-(\Gamma_0+\Gamma_{-j})\tau\right)\right]
$$

$$
\left.+\text{复共轭}\right\}, \tag{46.38}
$$

这里我们把 t_0 表示为 $t-\tau$. 由于方括号中给出的因子，上面的表达式按其时间依赖关系来说，同电场(46.2)式是反相的. 这的确是我们应该预料到的，因为我们曾假定了一个初始状态，可以这样说，它是在任意时刻 t_0 产生的. 实际上，(46.38)式具有脉冲性质，在 $\tau=0$(即 $t=t_0$)脉冲开始，此后随 τ 值的增加而衰减. 这是因为初态只有一个寿命 $1/(2\Gamma_0)$(见(46.19)式). 因此，为了获得 t 时刻实际的介电极化强度，必须将(46.38)式从 $-\infty$ 到 t 对 t_0 积分，并除以

$$
\int_{-\infty}^{t} e^{-2\Gamma_0(t-t_0)}\,dt_0 .
$$

它的意义是起初态随时间连续增长，在 t_0 到 t_0+dt_0 间隔内增加到 $2\Gamma_0 dt_0$ 倍. 换言之，为了获得实际的介电极化强度，必须将(46.38)式乘以 $2\Gamma_0 dt_0$，并在 $-\infty$ 到观测时间 t 之间对 t_0 积分. 因此，将 τ 取作积分变数，自 $\tau=0$ 至 ∞ 进行积分，可得由振子 $\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\j\end{pmatrix}$ 引起的介电极化强度公式

$$
\boldsymbol{P}^j(t)=\frac{1}{v_a\sqrt{N}}\boldsymbol{M}\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\j\end{pmatrix}\left\{A_{+j}\left\langle 0\left|Q\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\j\end{pmatrix}\right|+j\right\rangle\right.
$$

$$
\times e^{-i\omega t}\left[1+\frac{2\Gamma_0}{-i\left(\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\j\end{pmatrix}-\omega\right)-(\Gamma_0+\Gamma_{+j})}\right]
$$

$$
+B_{+j}\left\langle 0\left|Q\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\j\end{pmatrix}\right|+j\right\rangle e^{i\omega t}\left[1+\frac{2\Gamma_0}{-i\left(\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\j\end{pmatrix}-\omega\right)-(\Gamma_0+\Gamma_{+j})}\right]
$$

$$
+A_{-j}\left\langle 0\left|Q\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\j\end{pmatrix}\right|-j\right\rangle e^{-i\omega t}\left[1+\frac{2\Gamma_0}{i\left(\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\j\end{pmatrix}+\omega\right)-(\Gamma_0+\Gamma_{-j})}\right]
$$

$$
\left.+B_{-j}\left\langle 0\left|Q\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\j\end{pmatrix}\right|-j\right\rangle e^{i\omega t}\left[1+\frac{2\Gamma_0}{i\left(\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\j\end{pmatrix}-\omega\right)-(\Gamma_0+\Gamma_{-j})}\right]\right\}
$$

$$
+\text{复共轭}. \tag{46.39}
$$

把(46.34),(46.35),(46.23),(46.36)式分别给出的常数值 $A_{\pm j}$,$B_{\pm j}$,Γ_0,$\Gamma_{\pm j}$代入上式,并按照时间因子 $\exp(\pm \mathrm{i}\omega t)$把各项分组之后,我们看到(46.39)式可写为

$$P_{\alpha}^{j}(t) = \sum_{\beta} a_{\alpha\beta}^{j}(\omega) E_{\beta} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t} + \text{复共轭}, \tag{46.40}$$

这里

$$\begin{aligned}
a_{\alpha\beta}^{j}(\omega) = & -\frac{1}{v_{\mathrm{a}}} M_{\alpha}\binom{\mathbf{0}}{j} M_{\beta}\binom{\mathbf{0}}{j} \frac{1}{2\omega\binom{\mathbf{0}}{j}} \\
& \times\left\{\left[\frac{v^{0}\binom{\mathbf{0}}{j}+1}{\omega\binom{\mathbf{0}}{j}-\omega+\mathrm{i}\left[\gamma_{0}(0)-\gamma_{+j}\left(\omega\binom{\mathbf{0}}{j}-\omega\right)\right]}\right]\right. \\
& \times\left[1+\frac{2\gamma_{0}(0)}{-\mathrm{i}\left(\omega\binom{\mathbf{0}}{j}-\omega\right)-\left(\gamma_{0}(0)+\gamma_{+j}(0)\right)}\right] \\
& +\left[\frac{v^{0}\binom{\mathbf{0}}{j}}{-\omega\binom{\mathbf{0}}{j}-\omega+\mathrm{i}\left[\gamma_{0}(0)-\gamma_{-j}\left(-\omega\binom{\mathbf{0}}{j}-\omega\right)\right]}\right] \\
& \times\left[1+\frac{2\gamma_{0}(0)}{\mathrm{i}\left(\omega\binom{\mathbf{0}}{j}+\omega\right)-\left(\gamma_{0}(0)+\gamma_{-j}(0)\right)}\right] \\
& +\left[\frac{v^{0}\binom{\mathbf{0}}{j}+1}{\omega\binom{\mathbf{0}}{j}+\omega-\mathrm{i}\left[\gamma_{0}(0)-\gamma_{+j}\left(\omega\binom{\mathbf{0}}{j}+\omega\right)\right]}\right] \\
& \times\left[1+\frac{2\gamma_{0}(0)}{\mathrm{i}\left(\omega\binom{\mathbf{0}}{j}+\omega\right)-\left(\gamma_{0}(0)+\gamma_{+j}(0)\right)}\right] \\
& +\left[\frac{v^{0}\binom{\mathbf{0}}{j}}{-\omega\binom{\mathbf{0}}{j}+\omega-\mathrm{i}\left[\gamma_{0}(0)-\gamma_{j}\left(-\omega\binom{\mathbf{0}}{j}+\omega\right)\right]}\right] \\
& \left.\times\left[1+\frac{2\gamma_{0}(0)}{-\mathrm{i}\left(\omega\binom{\mathbf{0}}{j}-\omega\right)-\gamma_{0}(0)+\gamma_{-j}(0)}\right]\right\},
\end{aligned} \tag{46.41}$$

此处我们利用了以下 $Q\binom{\mathbf{0}}{j}$ 矩阵元的值：

$$\left|\left\langle \pm j \left| Q\binom{\mathbf{0}}{j} \right| 0 \right\rangle\right|^2 = \left\{\begin{matrix} v^0\binom{\mathbf{0}}{j}+1 \\ v^0\binom{\mathbf{0}}{j} \end{matrix}\right\}\left\{\frac{\hbar}{2\omega\binom{\mathbf{0}}{j}}\right\}.$$

$a^j_{\alpha\beta}(\omega)$代表由色散振子 $\binom{\mathbf{0}}{j}$ 引起的部分介电极化率；把 $a^j_{\alpha\beta}(\omega)$对所有色散振子求和即可获得总极化率张量.

下一节将讨论极化率张量.现在我们再返回来考虑广泛应用的公式(46.16).我们假定积分中的常数 Γ 一般是复数：

$$\Gamma = \gamma + \mathrm{i}\delta \quad (\gamma > 0). \tag{46.42}$$

积分

$$\int\left\{\frac{1-\exp[\Gamma t+\mathrm{i}\omega t]}{\mathrm{i}\omega-\Gamma}\right\}\gamma_0(\omega)\mathrm{d}\omega$$
$$= \int\left\{\frac{1-\exp[\gamma t+\mathrm{i}(\omega+\delta)t]}{-\mathrm{i}(\omega+\delta)-\gamma}\right\}\gamma_0(\omega)\mathrm{d}\omega \tag{46.43}$$

可以写成下面三个积分的和：

$$\text{(i)} \quad \mathrm{i}\int\frac{(\omega+\delta)}{(\omega+\delta)^2+\gamma^2}\gamma_0(\omega)\mathrm{d}\omega,$$

$$\text{(ii)} \quad -\int\frac{\gamma}{(\omega+\delta)^2+\gamma^2}\gamma_0(\omega)\mathrm{d}\omega,$$

$$\text{(iii)} \quad \int\frac{\exp[\gamma t+\mathrm{i}(\omega+\delta)t]}{\mathrm{i}(\omega+\delta)+\gamma}\gamma_0(\omega)\mathrm{d}\omega.$$

我们对积分(46.43)的研究分两个方面：(a) 在多大程度上以及在什么样的情况下这个积分与参数 t 无关？(b) 在这些情形下，积分值是多少？对(a)的回答将给出存在韦斯科普夫-维格纳类型解的时间限制范围；对(b)的回答确定了解中的阻尼常数.

因为积分(i)和(ii)是与 t 无关的，所以关系到问题(a)，我们只需考虑积分(iii).我们假定在数量级为 $2\varepsilon_0$ 的频率间隔内，$\gamma_0(\omega)$的变化甚微，并考虑积分

$$I(\varepsilon) = \int_{-\delta-\varepsilon}^{-\delta+\varepsilon}\frac{\exp[\gamma t+\mathrm{i}(\omega+\delta)t]}{\mathrm{i}(\omega+\delta)+\gamma}\mathrm{d}\omega$$
$$= \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon}\frac{\exp[\gamma t+\mathrm{i}\omega' t]}{\mathrm{i}\omega'+\gamma}\mathrm{d}\omega' \quad (\omega' = \omega+\delta). \tag{46.44}$$

如果我们发现，对于某些 t 值，对所有 $\varepsilon > \varepsilon_0$ 的值 $I(\varepsilon)$的值实际上都相同，那么我们就可以作出结论，对(iii)的主要贡献来自从 $\omega = -\delta-\varepsilon_0$ 到 $-\delta+\varepsilon_0$ 的频率范围.在

那种情形下，对于(iii)有

$$\int \frac{\exp[\gamma t+\mathrm{i}(\omega+\delta)t]}{\mathrm{i}(\omega+\delta)+\gamma}\gamma_0(\omega)\mathrm{d}\omega \cong \gamma_0(-\delta)I(\varepsilon_0). \tag{46.45}$$

为了弄清 t 取什么值时才能出现上述情形，在(46.44)式中进行如下的替代：

$$\frac{\exp[\gamma t+\mathrm{i}\omega' t]}{\mathrm{i}\omega'+\gamma}=\int_{-\infty}^{t}\exp[\gamma t'+\mathrm{i}\omega' t']\mathrm{d}t' \tag{46.46}$$

对 ω' 进行积分之后，有

$$I(\varepsilon)=2\int_{-\infty}^{t}\mathrm{e}^{\gamma t}\left(\frac{\sin\varepsilon t'}{t'}\right)\mathrm{d}t'. \tag{46.47}$$

如果忽略因子 $\mathrm{e}^{\gamma t'}$，那么对此积分的主要贡献来自大小可与 $2\pi/\varepsilon$ 相比的 t' 的一个范围；也就是说，如果

$$t\gg\frac{2\pi}{\varepsilon_0}, \tag{46.48}$$

那么对所有 $\varepsilon>\varepsilon_0$ 的值，该积分在很大程度上与 t 无关. 而且，函数 $(\sin\varepsilon t')/t'$ 回路的贡献大约是 $t'=0$ 处中心回路的 $2\pi/\varepsilon t$ 倍；因此，如果 $\mathrm{e}^{\gamma t}(2\pi/\varepsilon t)$ 可与 1 相比，那么在(46.47)式中因子 $\mathrm{e}^{\gamma t'}$ 就再也不能忽略. 于是，为了使 $I(\varepsilon)$ 与 $\varepsilon>\varepsilon_0$ 无关，应有一个 t 的上限，由下式给出：

$$\mathrm{e}^{\gamma t}\ll(\varepsilon_0 t/2\pi). \tag{46.49}$$

由(46.48)和(46.49)式得出，ε_0 越大，使 $I(\varepsilon)$ 在很大程度上与 $\varepsilon>\varepsilon_0$ 无关的 t 的范围也越宽. 在这个范围内，可以把(46.47)式近似写为

$$2\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\sin\varepsilon t'}{t'}\mathrm{d}t'=2\pi \tag{46.50}$$

(忽略了 $\mathrm{e}^{\gamma t'}$，并令 $t\to\infty$)，这样一来，积分(iii)变为(见(46.45)式)

$$2\pi\gamma_0(-\delta). \tag{46.51}$$

只有在寿命以内的大部分时间里得以成立，韦斯科普夫-维格纳类型的解在物理上才有重要意义. 这意味着关于 t 的上述限制必须允许 $\mathrm{e}^{\gamma t}$ 比 1 大很多. 这时由(46.49)式得出，ε_0 应该显著地大于 γ. 在这样的条件下，由积分

$$\int_{-\delta-\varepsilon_0}^{-\delta+\varepsilon_0}\frac{\gamma}{\gamma^2+(\omega+\delta)^2}\mathrm{d}\omega=2\tan^{-1}\frac{\varepsilon_0}{\gamma}\cong\pi \tag{46.52}$$

很清楚地看到，积分(ii)主要取决于 ω 从 $-\delta-\varepsilon_0$ 到 $-\delta+\varepsilon_0$ 的范围；在这个范围内假定 $\gamma_0(\omega)$ 不发生显著变化. 因此，对(ii)有

$$-\int\frac{\gamma}{\gamma^2+(\omega+\delta)^2}\gamma_0(\omega)\mathrm{d}\omega$$

$$\cong-\gamma_0(-\delta)\int_{-\delta-\varepsilon_0}^{-\delta+\varepsilon_0}\frac{\gamma}{\gamma^2+(\omega+\delta)^2}\mathrm{d}\omega\cong-\pi\gamma_0(-\delta). \tag{46.53}$$

虚数部分(i)代表的是不同的情形. 因为函数

$$\frac{\omega+\delta}{(\omega+\delta)^2+\gamma^2}$$

在 $\omega=-\delta$ 点附近是奇函数，从 $-\delta-\varepsilon_0$ 到 $-\delta+\varepsilon_0$ 的对称区间，实际上对这个积分没有什么贡献. 但是，因为上面的因子收敛较慢，更远的频率范围可以给出不可忽视的贡献，此时对这个积分尚不能给出简单的公式.

把上面的结果收集在一起，有

$$\int \frac{1-\exp[\gamma t+\mathrm{i}(\omega+\delta)t]}{-\mathrm{i}(\omega+\delta)-\gamma}\gamma_0(\omega)\mathrm{d}\omega$$

$$=\pi\gamma_0(-\delta)+\mathrm{i}\int\left\{\frac{\omega+\delta}{(\omega+\delta)^2+\gamma^2}\right\}\gamma_0(\omega)\mathrm{d}\omega. \tag{46.54}$$

正如我们看到的那样，如果 $\varepsilon_0 \gg \gamma$，并且 t 处于(46.48)和(46.49)式给出的范围之内，那么这个公式就近似有效；我们记得，ε_0 是最大频率间隔的量度，在此频率间隔内 $\gamma_0(\omega)$ 的变化仍然是可以忽略的.

对讨论韦斯科普夫-维格纳问题中，如果利用公式(46.54)来代替公式(46.16)，那么，就应该求得阻尼常数的复数值

$$\Gamma=\gamma+\mathrm{i}\delta, \tag{46.55}$$

这里

$$\gamma=\gamma_0(-\delta),$$

并且 δ 是下面方程的解：

$$\delta=\frac{1}{\pi}\int\left\{\frac{\omega+\delta}{(\omega+\delta)^2+\gamma^2}\right\}\gamma_0(\omega)\mathrm{d}\omega.$$

早些时候我们利用公式(46.16)获得的解(46.18)是与忽略 δ 等价的. 如果没有令 δ 等于零，那么对介电极化率公式(46.41)需要作的较为重要的修正将是加入某种频率位移，而这些频率出现于各个分母中，还出现于阻尼常数 $\gamma_0(\omega)$，$\gamma_\pm(\omega)$的自变量中.

从数学上来说，玻恩和布莱克曼的经典理论[①]与上面的处理十分类似. 在他们的工作中所作的一个简化与对方程(46.7)($n\neq0$)进行积分时令 $a_0=1$ 是等价的. 用这种办法得到的解与韦斯科普夫-维格纳类型的解相比，保持有效的时间范围在整个寿命中所占比例小得多. 这种简化带来的影响大体上与令 Γ_0，$\Gamma_{\pm j}$ 等于零等价；仅仅在比较高的温度下，当 Γ_0 和 $\Gamma_{\pm j}$ 必须重视而不能忽略时(见第 47 节)，这种简化才使结果出现重要的差别.

47 带有阻尼的色散公式

首先让我们简短地考虑一下函数 $\gamma_0(\omega)$和 $\gamma_{\pm j}(\omega)$的性质，为此假设有一个三

---

① M. Born, M. Blackman, *Zeit. f. Phys.* **82**, 551 (1933).

级非简谐势.在(46.5)式中仅保留三级项,并用辅助变量 a_+,a_-(见(38.38)式)来表示复数简正坐标,有

$$\begin{aligned}\Phi_j^{\mathrm{A}} &= \frac{1}{2\sqrt{N}}\left(a_+\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}+a_-\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}\right)\sum_{\mathbf{y}'}^{N}\sum_{j'}\sum_{j''}\Phi\begin{pmatrix}\mathbf{0} & \mathbf{y}' & -\mathbf{y}'\\ j & j' & j''\end{pmatrix}\\ &\quad\times\left(a_+\begin{pmatrix}-\mathbf{y}'\\ j'\end{pmatrix}+a_-\begin{pmatrix}\mathbf{y}'\\ j'\end{pmatrix}\right)\left(a_+\begin{pmatrix}\mathbf{y}'\\ j''\end{pmatrix}+a_-\begin{pmatrix}-\mathbf{y}'\\ j''\end{pmatrix}\right)\\ &= \frac{1}{2\sqrt{N}}\left(a_+\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}+a_-\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}\right)\sum_{\mathbf{y}'}^{N}\sum_{j'}\sum_{j''}\Phi\begin{pmatrix}0 & \mathbf{y}' & -\mathbf{y}'\\ j & j' & j''\end{pmatrix}\\ &\quad\times\left\{a_+\begin{pmatrix}-\mathbf{y}'\\ j'\end{pmatrix}a_+\begin{pmatrix}\mathbf{y}'\\ j''\end{pmatrix}+a_-\begin{pmatrix}\mathbf{y}'\\ j'\end{pmatrix}a_+\begin{pmatrix}\mathbf{y}'\\ j''\end{pmatrix}\right.\\ &\quad\left.+a_+\begin{pmatrix}-\mathbf{y}'\\ j'\end{pmatrix}a_-\begin{pmatrix}-\mathbf{y}'\\ j''\end{pmatrix}+a_-\begin{pmatrix}\mathbf{y}'\\ j'\end{pmatrix}a_-\begin{pmatrix}-\mathbf{y}'\\ j''\end{pmatrix}\right\},\end{aligned} \tag{47.1}$$

这里由于(46.5)式中的因子 $\Delta(\mathbf{y}'+\mathbf{y}'')$(见(38.13)式),我们仅对 $\mathbf{y}'$ 单独求和.

鉴于辅助变量的定义

$$\left.\begin{aligned}a_+ &= \frac{1}{2}\left\{\frac{\dot{q}}{\omega}+\mathrm{i}q\right\}=\frac{1}{2}\left\{\frac{p}{\omega}+\mathrm{i}q\right\},\\ a_- &= \frac{1}{2}\left\{\frac{\dot{q}}{\omega}-\mathrm{i}q\right\}=\frac{1}{2}\left\{\frac{p}{\omega}-\mathrm{i}q\right\},\end{aligned}\right\} \tag{47.2}$$

我们发现,它们仅有的非零矩阵元$\left[\text{相对实数简正坐标 } q\begin{pmatrix}\mathbf{y}\\ j\end{pmatrix}\text{ 的振子波函数}\right]$为

$$\left.\begin{aligned}\langle v+1\mid a_+\mid v\rangle &= \mathrm{i}\left(\frac{\hbar}{2\omega}\right)^{\frac{1}{2}}(v+1)^{\frac{1}{2}},\\ \langle v-1\mid a_-\mid v\rangle &= -\mathrm{i}\left(\frac{\hbar}{2\omega}\right)^{\frac{1}{2}}v^{\frac{1}{2}}.\end{aligned}\right\} \tag{47.3}$$

在讨论非简谐势矩阵元之前,我们应该注意到,在(47.1)式中的诸项并不都彼此不同.实际上,由于对称关系(第 39 节)

$$\Phi\begin{pmatrix}\mathbf{0} & \mathbf{y}' & -\mathbf{y}'\\ j & j' & j''\end{pmatrix}=\Phi\begin{pmatrix}\mathbf{0} & -\mathbf{y}' & \mathbf{y}'\\ j & j'' & j'\end{pmatrix}, \tag{47.4}$$

几乎所有项(除了 $\mathbf{y}'=\mathbf{0}$ 和 $j'=j''$ 的几项以外)都成对地出现.而且,如果我们用 $-\mathbf{y}'$ 代替 $\mathbf{y}'$,并将 j' 和 j'' 交换,那么花括号中的第一项和最后一项保持不变,而第二项和第三项相互转换.把这些成对的项结合在一起,可将(47.1)式改写成如下形式:

$$\begin{aligned}\Phi_j^{\mathrm{A}} &= \frac{1}{\sqrt{N}}\left(a_+\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}+a_-\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}\right)\\ &\quad\times\left\{\sum_{j'>j''}\sum_{j''}\sum_{\mathbf{y}'}^{N}\left[a_+\begin{pmatrix}-\mathbf{y}'\\ j'\end{pmatrix}a_+\begin{pmatrix}\mathbf{y}'\\ j''\end{pmatrix}+a_-\begin{pmatrix}\mathbf{y}'\\ j'\end{pmatrix}a_-\begin{pmatrix}-\mathbf{y}'\\ j''\end{pmatrix}\right]\right.\end{aligned}$$

$$+\sum_{j'}\sum_{\mathbf{y}'}^{\frac{1}{2}N}\left[a_+\begin{pmatrix}-\mathbf{y}'\\ j\end{pmatrix}a_+\begin{pmatrix}\mathbf{y}'\\ j'\end{pmatrix}+a_-\begin{pmatrix}\mathbf{y}'\\ j'\end{pmatrix}a_-\begin{pmatrix}-\mathbf{y}'\\ j'\end{pmatrix}\right]$$

$$+\sum_{j'}\sum_{j''}\sum_{\mathbf{y}'}^{N}a_-\begin{pmatrix}\mathbf{y}'\\ j'\end{pmatrix}a_-\begin{pmatrix}\mathbf{y}'\\ j''\end{pmatrix}\Bigg\}\Phi\begin{pmatrix}\mathbf{0} & \mathbf{y}' & -\mathbf{y}\\ j & j' & j''\end{pmatrix}, \tag{47.5}$$

这里,如前所述,求和号上面的 $N/2$ 表示求和时在一对波数 $\mathbf{y}'$ 和 $-\mathbf{y}'$ 之中仅选一个.在(47.5)式中,各项都不相同,每一项都产生各自的跃迁,涉及三个振子,其中之一是色散振子 $\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}$(在最后的求和部分中 $j'=j''$ 项是例外;这些项仅导致第一级跃迁,它们与非简谐阻尼无关).利用(47.3)式,容易获得各种类型的跃迁及相应的 Φ_j^A 矩阵元的平方,它们是

在 Φ_j^A 矩阵元平方中出现的量子数 跃迁频率

$$\begin{array}{llll}
\left(v\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}+1\right) & \left(v^0\begin{pmatrix}-\mathbf{y}'\\ j'\end{pmatrix}+1\right) & \left(v^0\begin{pmatrix}\mathbf{y}'\\ j''\end{pmatrix}+1\right) & -\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}-\omega\begin{pmatrix}\mathbf{y}'\\ j'\end{pmatrix}-\omega\begin{pmatrix}\mathbf{y}'\\ j''\end{pmatrix},\\
\left(v\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}+1\right) & v^0\begin{pmatrix}\mathbf{y}'\\ j'\end{pmatrix} & \left(v^0\begin{pmatrix}\mathbf{y}'\\ j''\end{pmatrix}+1\right) & -\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}+\omega\begin{pmatrix}\mathbf{y}'\\ j'\end{pmatrix}-\omega\begin{pmatrix}\mathbf{y}'\\ j''\end{pmatrix},\\
\left(v\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}+1\right) & v^0\begin{pmatrix}\mathbf{y}'\\ j'\end{pmatrix} & v^0\begin{pmatrix}-\mathbf{y}'\\ j''\end{pmatrix} & -\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}+\omega\begin{pmatrix}\mathbf{y}'\\ j'\end{pmatrix}+\omega\begin{pmatrix}\mathbf{y}'\\ j''\end{pmatrix},\\
v\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix} & \left(v^0\begin{pmatrix}-\mathbf{y}'\\ j'\end{pmatrix}+1\right) & \left(v^0\begin{pmatrix}\mathbf{y}'\\ j''\end{pmatrix}+1\right) & \omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}-\omega\begin{pmatrix}\mathbf{y}'\\ j'\end{pmatrix}-\omega\begin{pmatrix}\mathbf{y}'\\ j''\end{pmatrix},\\
v\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix} & v^0\begin{pmatrix}\mathbf{y}'\\ j'\end{pmatrix} & \left(v^0\begin{pmatrix}\mathbf{y}'\\ j''\end{pmatrix}+1\right) & \omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}+\omega\begin{pmatrix}\mathbf{y}'\\ j'\end{pmatrix}-\omega\begin{pmatrix}\mathbf{y}'\\ j''\end{pmatrix},\\
v\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix} & v^0\begin{pmatrix}\mathbf{y}'\\ j'\end{pmatrix} & v^0\begin{pmatrix}-\mathbf{y}'\\ j''\end{pmatrix} & \omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}+\omega\begin{pmatrix}\mathbf{y}'\\ j'\end{pmatrix}+\omega\begin{pmatrix}\mathbf{y}'\\ j''\end{pmatrix}.
\end{array} \tag{47.6}$$

这里第二种和第五种类型描述了真正的 $j'\neq j$ 的第三级跃迁.可以利用这些矩阵元的平方直接计算函数 $\gamma_0(\omega)$ 和 $\gamma_{\pm j}(\omega)$,而对这三种情况(47.6)式中的量子数 $v\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}$ 应该分别为 $v^0\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}, v^0\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}+1, v^0\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}-1$.

我们看到,尽管在矩阵元中出现了 N,函数 $\gamma_0(\omega)$ 和 $\gamma_{\pm j}(\omega)$ 还是与 N 无关的.在构成这些函数之后,我们可以分别考虑这六种类型跃迁的贡献.例如,为了计算第一种类型的跃迁贡献,必须考虑下式对所有波数值 $\mathbf{y}'$ 的求和:

$$\frac{\hbar^3\left|\Phi\begin{pmatrix}\mathbf{0} & \mathbf{y}' & -\mathbf{y}'\\ j & j' & j''\end{pmatrix}\right|^2}{\delta N\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}\omega\begin{pmatrix}\mathbf{y}'\\ j'\end{pmatrix}\omega\begin{pmatrix}\mathbf{y}'\\ j''\end{pmatrix}}$$

$$\times\left(v\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}+1\right)\left(v^0\begin{pmatrix}-\mathbf{y}'\\ j'\end{pmatrix}+1\right)\left(v^0\begin{pmatrix}\mathbf{y}'\\ j''\end{pmatrix}+1\right), \tag{47.7}$$

并应该这样选取 y' 值，使得 $-\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}-\omega\begin{pmatrix}\mathbf{y}'\\ j'\end{pmatrix}-\omega\begin{pmatrix}\mathbf{y}'\\ j''\end{pmatrix}$ 处于 ω 和 $\omega+\Delta\omega$ 之间. 因为 $\mathbf{y}'$ 允许值的密度正比于 N，所以完成求和之后，我们求得的结果与 N 无关. 这个结论对任何级次的非简谐项都同样成立，这可以很容易得到证明.

下面我们讨论几种特殊情况下的色散公式(46.41)：

(i) 低温极限 $T=0$ K.

此时 $v^0\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}=0$；于是(46.41)式中的第二项和第四项消失. 而且阻尼常数 $\gamma_0(0)$ 和 $\gamma_{\pm j}\left(\omega+\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}\right)$ 也等于零. 对此我们可以很容易证明如下：$\gamma_0(0)$ 是由频率差不多等于零的跃迁所决定，也就是说，跃迁实际上不涉及能量的改变. 如果这样的跃迁是可能的，那么处于最低能态的振子 $\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}$ 必然有能量增加的跃迁，而至少有另外一个振子必须有能量降低的跃迁. 而这是不可能的(因为所有的振子都几乎已经处于它们的最低能态)，不会发生这样的跃迁，因此 $\gamma_0(0)$ 必然等于零；显然，仅当温度足够高，使相当比例的振子升到它们的激发态时，$\gamma_0(0)$ 才变得不可忽视. 类似的论证可以应用于 $\gamma_{+j}\left(\omega+\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}\right)$ 的情形，它相应于这样的跃迁，跃迁以后达到的状态在能量上比 $+j$ 态低 $\hbar\left(\omega+\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}\right)$，也就是说，比初始态的能量低 $\hbar\omega$. 因为在现在的情形初始态是系统的最低能态，所以这样的跃迁并不存在，我们因此必须令 $\gamma_{+j}\left(\omega+\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}\right)$ 等于零 $\left[\text{显然 } \gamma_{-j}\left(\omega+\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}\right)\text{ 也等于零}\right]$.

在(46.41)式中令 $v^0\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}$，$\gamma_0(0)$ 和 $\gamma_{+j}\left(\omega+\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}\right)$ 等于零，我们看到此时色散公式化为

$$a^j_{\alpha\beta}=-\frac{1}{v_a}M_\alpha\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}M_\beta\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}\frac{1}{2\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}}$$

$$\times\left\{\frac{1}{\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}-\omega-\mathrm{i}\gamma_{+j}\left(\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}-\omega\right)}+\frac{1}{\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}+\omega}\right\}. \tag{47.8}$$

同 $\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}$ 相比，阻尼常数一般很小 $\left[j\text{ 指光学支；注意对声学支}\boldsymbol{M}\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}=\mathbf{0}\right]$. 在吸收

区，阻尼常数可以同$\left|\omega\binom{0}{j}-\omega\right|$相比或者更大，此时我们可以忽略(47.8)式中第二项．而且，在此区域内 $2\omega\binom{0}{j}\sim\omega\binom{0}{j}+\omega\sim 2\omega$；于是可以把(47.8)式近似地写为

$$a^{j}_{\alpha\beta}(\omega)\cong-\frac{M_{\alpha}\binom{0}{j}M_{\beta}\binom{0}{j}}{v_{a}}\left\{\frac{1}{\omega^{2}\binom{0}{j}-\omega^{2}-\mathrm{i}\omega\binom{0}{j}\left[2\gamma_{+j}\left(\omega\binom{0}{j}-\omega\right)\right]}\right\}.$$

我们看到，这个公式在形式上与基本公式(10.6)类似，但其重要区别是，(10.6)式中的常数 γ 在这里被 $2\gamma_{+j}\left(\omega\binom{0}{j}-\omega\right)$代替，而后者是频率的函数．在吸收区以外，可以忽略(47.8)式中的 $\gamma_{+j}\left(\omega\binom{0}{j}-\omega\right)$和基本公式(10.6)中的阻尼常数 γ；此时这两个公式变得完全相同．我们的结论类似于玻恩和布莱克曼所得到的结果，亦即这个理论公式与公式(10.6)的唯一重要差别在于常数 γ 被一个频率的函数所代替．

如果我们假定只有第三级非简谐项才是重要的，那么就必须存在一个 ω 的上限，高于它，函数 $\gamma_{+j}\left(\omega\binom{0}{j}-\omega\right)$等于零．如果 $\omega_{\max}$代表最高晶格振动频率，那么由(47.6)式显然可见，代数学上的最低跃迁频率为

$$-\omega\binom{0}{j}-2\omega_{\max}.$$

因此，如果 ω 如此之高，使得 $\omega\binom{0}{j}-\omega<-\omega\binom{0}{j}-2\omega_{\max}$，也就是说，如果

$$\omega>2\left(\omega\binom{0}{j}+\omega_{\max}\right),\tag{47.9}$$

则

$$\gamma_{+j}\left(\omega\binom{0}{j}-\omega\right)=0.$$

可以预料，从色散频率 $\omega\binom{0}{j}$起，当 ω 增加并达到极限值$2\left(\omega\binom{0}{j}+\omega_{\max}\right)$时，吸收将表现出明显的下降．在 NaCl 情况，$\omega_{\max}$等于光学支长纵波振动频率 ω_{l}．利用 $\omega_{l}=4.9\times10^{13}/\mathrm{s}$，$\omega\binom{0}{j}=3.1\times10^{13}/\mathrm{s}$(见第 7 节)，我们求得其极限频率的相应波长约

为 12 μm. 实际上,切尔尼[1]曾经观测到,差不多从 20 μm 以下,NaCl 的吸收开始明显地下降,在 12 μm 附近其值变得可忽略不计.

(ii) 吸收区的两翼 $\left(\omega-\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\j\end{pmatrix}>\text{阻尼常数}\right)$.

除了在十分低的温度以外,在色散公式(46.41)中各个阻尼常数大致上都应该具有相同的数量级. 在 NaCl 情形,切尔尼曾估算了(10.6)式中阻尼常数值为色散频率的 1/20. 因此,存在一个频率范围,在那里吸收仍然很可观,而 $\gamma\Big/\left[\omega-\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\j\end{pmatrix}\right]$ 中幂次较高的项可以近似地忽略不计. 在这种近似下,色散公式(46.41)可以写成下面的形式:

$$
\begin{aligned}
a^{j}_{\alpha\beta}(\omega) \cong &-\frac{1}{v_a}M_\alpha\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\j\end{pmatrix}M_\beta\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\j\end{pmatrix}\left\{\frac{1}{\omega^2\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\j\end{pmatrix}-\omega^2}\right.\\
&+\mathrm{i}\left[\frac{2\omega\gamma_0(0)}{\omega^2\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\j\end{pmatrix}-\omega^2}+\frac{\gamma_{+j}\left(\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\j\end{pmatrix}-\omega\right)}{\left(\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\j\end{pmatrix}-\omega\right)^2}-\frac{\gamma_{+j}\left(\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\j\end{pmatrix}+\omega\right)}{\left(\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\j\end{pmatrix}+\omega\right)^2}\right]+iv^0\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\j\end{pmatrix}\\
&\times\left[\frac{1}{\left(\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\j\end{pmatrix}-\omega\right)^2}\left(\gamma_{+j}\left(\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\j\end{pmatrix}-\omega\right)-\gamma_{-j}\left(-\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\j\end{pmatrix}+\omega\right)\right)+\frac{1}{\left(\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\j\end{pmatrix}+\omega\right)^2}\right.\\
&\left.\left.\times\left(\gamma_{-j}\left(-\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\j\end{pmatrix}-\omega\right)-\gamma_{+j}\left(\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\j\end{pmatrix}+\omega\right)\right)\right]\right\}.
\end{aligned}
\tag{47.10}
$$

这个表达式的实部和基于简谐近似的色散公式相同,并与温度无关. 由于含阻尼常数,虚部各项是温度相关的. 如果仅考虑第三级非简谐项,那么构成阻尼参数的每一项都包含有三个振子量子数的乘积(见(47.6)式). 在高温下,一个振子量子数的热平均大约正比于 T. 因此,阻尼常数近似地正比于 T^3. 由此得出,在高温下第一组虚部项大致上按 T^3变化. 在(47.10)式中其余的虚部项含有一个额外的因子 $v^0\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\j\end{pmatrix}$;但是,总起来看,这些项大概不会比 T 变化得更快,因为两个阻尼常数之间的差随温度的变化大概不会像阻尼常数本身那么快(请看下面).

(iii) 色散区中心.

在(46.41)式中令 $\omega=\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\j\end{pmatrix}$,略去阻尼常数同 $\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\j\end{pmatrix}$之比值的幂,经过某些简化

---

[1] M. Czerny, *Zeit. f. Phys.* **65**, 600 (1930).

后，可求得

$$a_{\alpha\beta}^{j}\left(\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}\right)=\frac{1}{v_a}M_\alpha\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}M_\beta\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}$$

$$\times\frac{1}{2\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}}\left\{\frac{1}{2\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}}+\mathrm{i}\left[\frac{1}{\gamma_0(0)+\gamma_{+j}(0)}\right.\right.$$

$$\left.\left.+\frac{v^0\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}(\gamma_{-j}(0)-\gamma_{+j}(0))}{(\gamma_0(0)+\gamma_{+j}(0))(\gamma_0(0)+\gamma_{-j}(0))}\right]\right\}. \tag{47.11}$$

利用与前面相同的分析，可以得出，方括号中的第一项应该随温度的升高按 T^{-3} 降低，在方括号中的第二项含有 $(\gamma_{-j}(0)-\gamma_{+j}(0))$ 因子. 很容易看出，在构成 $\gamma_{-j}(0)$ 和 $\gamma_{+j}(0)$ 时所涉及的求和都是相同的，唯一的差别是矩阵元中的量子数 $v\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}$ 取不同的值(见(47.6)式). 因此，如果我们分别把(47.6)式中列出的前三种类型跃迁和后三种类型跃迁分开的贡献来表示，那么可以将 $\gamma_{-j}(0)$ 和 $\gamma_{+j}(0)$ 写成

$$\left.\begin{aligned}\gamma_{-j}(0)&=v^0\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}A+\left(v^0\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}-1\right)B,\\ \gamma_{+j}(0)&=\left(v^0\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}+2\right)A+\left(v^0\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}+1\right)B,\end{aligned}\right\} \tag{47.12}$$

这里 A 和 B 是多项和，每一项都含有两个振子量子数的乘积. 两个阻尼常数之间的差

$$\gamma_{-j}(0)-\gamma_{+j}(0)=-2(A+B) \tag{47.13}$$

在高温下显然按 T^2 变化. 因此，在(47.11)式中最后一项也像前一项那样按 T^{-3} 随温度变化.

将情形(ii)和(iii)一并考虑，可以看到吸收区随温度升高而变宽，两翼升高，而中心区随之下降.

在理论公式和实验结果之间的详细比较尚无现成资料可查. 下面，我们试图对阻尼常数的数量级作一个十分粗略的估计.

首先，让我们把注意力集中在(47.6)式所描写的 6 种类型跃迁之一种上. 为了获得变量 ω 取某一值时对某个阻尼常数(例如$\gamma_0(\omega)$，$\gamma_{\pm j}(\omega)$)的贡献，严格说来，必须考虑跃迁频率处于 ω 和 $\omega+\Delta\omega$ 之间的所有跃迁，并要计算 Φ_j^A 跃迁矩阵元平方和与 $\Delta\omega$ 的比率. 为得到一个粗略估计，暂不以阻尼常数为变量，我们把矩阵元的平方对该种类型的所有可能跃迁求和(即对所有允许的波数值 y' 求和)，然后用所涉及的跃迁频率的总范围去除所得到的和. 这个频率范围大致上应该具有平均晶

格振动频率的数量级，后者用 ω 表示．沿用这一步骤，对所有可能的跃迁类型求和之后，我们发现，γ 可写成下面的形式：

$$\gamma = C\left(\frac{\pi}{\hbar^2}\right)\frac{1}{\omega}\left(\frac{\hbar^3\bar{v}^3}{8N\bar{\omega}^3}\right)\sum_{j'}\sum_{j''}\sum_{\mathbf{y}'}^{N}\left|\Phi\begin{pmatrix}\mathbf{0} & \mathbf{y}' & -\mathbf{y}'\\ j & j' & j''\end{pmatrix}\right|^2, \tag{47.14}$$

这里我们用 $\bar{\omega}$ 代替频率 $\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}$，$\omega\begin{pmatrix}\mathbf{y}'\\ j'\end{pmatrix}$，$\omega\begin{pmatrix}\mathbf{y}'\\ j''\end{pmatrix}$，用一个平均量子数 $\bar{v}$ 代替相关的量子数．在(47.14)式中，C 是常数，其数量级为 1(也许在 1～2 之间)．尽管在取得这个公式的过程中，我们未曾考虑什么细节，但这个公式大致上应该给出阻尼常数的数量级．表达式(47.14)把阻尼常数同各个色散振子 $\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}$ 联系起来．将(47.14)式对 j 求和，把结果除以色散振子总数 $3n$，于是我们又取了一次平均．最后我们得到(令 $\omega\sim\bar{\omega}$)

$$\gamma = \frac{Ch}{48Nn}\frac{\bar{v}^3}{\bar{\omega}^4}\sum_{j}\sum_{j'}\sum_{j''}\sum_{\mathbf{y}'}^{N}\left|\Phi\begin{pmatrix}\mathbf{0} & \mathbf{y}' & -\mathbf{y}'\\ j & j' & j''\end{pmatrix}\right|^2. \tag{47.15}$$

让我们利用 Φ 的导数分两步(参看第 39 节)把 Φ 的展开式系数表示出来：

$$\Phi\begin{pmatrix}\mathbf{0} & \mathbf{y}' & -\mathbf{y}'\\ j & j' & j''\end{pmatrix} = \sum_{k,\alpha}\sum_{k',\beta}\sum_{k'',\gamma} e_\alpha\left(k\middle|\begin{matrix}\mathbf{0}\\ j\end{matrix}\right)e_\beta\left(k'\middle|\begin{matrix}\mathbf{y}'\\ j'\end{matrix}\right)$$

$$\times e_\gamma\left(k''\middle|\begin{matrix}-\mathbf{y}'\\ j''\end{matrix}\right)\Phi_{\alpha\beta\gamma}\begin{pmatrix}\mathbf{0} & \mathbf{y}' & -\mathbf{y}'\\ k & k' & k''\end{pmatrix}, \tag{47.16}$$

这里

$$\Phi_{\alpha\beta\gamma}\begin{pmatrix}\mathbf{0} & \mathbf{y}' & -\mathbf{y}'\\ k & k' & k''\end{pmatrix} = -\frac{1}{(m_k m_{k'} m_{k''})^{\frac{1}{2}}}\sum_{l',l''}\Phi_{\alpha\beta\gamma}\begin{pmatrix}0 & l' & l''\\ k & k' & k''\end{pmatrix}$$

$$\times\exp\{2\pi i\mathbf{y}'\cdot(\mathbf{x}(l') - \mathbf{z}(l''))\}. \tag{47.17}$$

把(47.16)式代入(47.15)式，利用正交归一条件(38.25)，我们得到

$$\gamma = \frac{Ch}{48Nn}\frac{\bar{v}^3}{\bar{\omega}^4}\sum_{k,\alpha}\sum_{k',\beta}\sum_{k'',\gamma}\sum_{\mathbf{y}'}^{N}\left|\Phi_{\alpha\beta\gamma}\begin{pmatrix}\mathbf{0} & \mathbf{y}' & \mathbf{y}''\\ k & k' & k''\end{pmatrix}\right|^2. \tag{47.18}$$

用(47.17)式代替(47.18)式中的 $\Phi_{\alpha\beta\gamma}\begin{pmatrix}\mathbf{0} & \mathbf{y}' & \mathbf{y}''\\ k & k' & k''\end{pmatrix}$，并利用与第 38 节中讨论函数 $\Delta\mathbf{y}$ 时相同的论证(特别请看第 252～254 页)，我们可以把(47.18)化简为

$$\gamma = \frac{Ch}{48Nn}\frac{\bar{v}^3}{\bar{\omega}^4}\sum_{k\alpha}\sum_{k'\beta}\sum_{k''\gamma}\frac{1}{(m_k m_{k'} m_{k''})}$$

$$\times\sum_{\substack{l,l'\\(l-l'=l''-l''')}}\sum_{l,l',l''}\Phi_{\alpha\beta\gamma}\begin{pmatrix}0 & l'' & l'''\\ k & k' & k''\end{pmatrix}\Phi_{\alpha\beta\gamma}\begin{pmatrix}0 & l & l'\\ k & k' & k''\end{pmatrix}, \tag{47.19}$$

这里，正如所标明的那样，对 l,l',l'',l''' 的求和仅限于满足条件 $l-l'=l''-l'''$ 的那

些值.

让我们仅仅考虑最近邻之间的重叠能，对 NaCl 晶格作一个粗略的数值估计.如果把重叠能表示为相邻离子之间距离平方的函数 $\psi(r^2)$，那么经过一些繁杂的计算之后，我们发现，此时(47.19)式化为

$$\gamma = C\frac{2r_0^2 h\bar{v}^3}{\bar{\omega}^4}\left(\frac{1}{M_+^2 M_-}+\frac{1}{M_-^2 M_+}\right)\{6[\psi''(r_0^2)]^2 + [2r_0^2\psi'''(r_0^2)+3\psi''(r_0^2)]^2\}, \tag{47.20}$$

这里 M_+ 和 M_- 分别是 Na^+ 和 Cl^- 离子的质量，r_0 是最近邻距离. 对于 ψ，可采用指数形式

$$\psi(r^2) = \phi(r) = \lambda_{+-}\exp[-r/\rho], \tag{47.21}$$

这里的常数值取自第 3 节中的表 9. 对 NaCl，色散频率 3.09×10^{13}/s 应该是平均晶格频率的合理的估算值. 用此值代替 $\bar{\omega}$，我们求得其数字计算结果

$$\frac{\gamma}{\bar{\omega}} = C\times 0.043\bar{v}^3. \tag{47.22}$$

切尔尼将基本公式(10.6)用于实验观测结果，估算出的 γ/ω 值为 0.045，这里的结果可以同此结果相比. 因为在室温下 $\bar{v}$ 的数量级为 1，所以这两个数值之间的一致性是令人满意的(C 几乎精确地等于 1，这纯属偶然).

48　二级电矩效应

到现在为止，有关色散公式的研究都基于这样的假设，即晶体的电矩是核位移的线性函数. 但是，一般应该把电矩看成是核位移的一个普通泰勒级数，由各级项组成. 在离子晶体中离子电荷仅对线性项有直接贡献(第 21 节)；高级项来源于核位移导致的电子云的畸变. 我们将会看到，在晶体中高级项引起了有效跃迁，所达到的状态覆盖了一个连续的能量范围. 显然，这样的跃迁应该导致连续吸收，与线性电矩引起的线谱吸收截然不同. 但是，因为在离子晶体中线性项同高级项相比非常大，所以我们预料，仅仅在离开主色散频率 $\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}$ 的区域内，才可以观察到高级矩的效应. 换言之，高级电矩在色散频率 $\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}$ 附近根本不能引起所观测到的吸收. 而且，不像非简谐势，高级矩不会抹掉 $\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}$ 吸收线的无限大锐度.

布尔斯坦(E. Burstein)、奥伯利(J. J. Oberley)和派勒(E. K. Pyler)提出了

一个与这些问题有关的重要例子[1]. 他们观测到，由其各种性质表明，MgO 偏离理想离子结构的程度比卤化碱更加明显. 例如，人们预料，在 MgO 中相邻离子之间会有更强的重叠，或者电子更突出地倾向于负离子，以形成同极键. 结果，当原子核发生位移时，应该有更强的电子云畸变. 上述作者实际上发现，同卤化碱相比，MgO 晶体给出更扩展的吸收区. 他们还进一步指出，MgO 具有较高的德拜温度，较低的热膨胀系数；这两个特征也同时表明其非简谐效应是相当小的. 由这些观测结果得出，MgO 晶体中高级电矩好像是导致吸收区展宽的原因. 一般认为以下假定似乎是合理的：非简谐效应导致了频率为 $\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}$ 的吸收线的阻尼，并在这些频率附近引起吸收区，而高阶电矩则产生了所观测到的进一步远离频率 $\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}$ 的连续吸收. 在下面我们将用定域处理方法来讨论二级电矩效应. 因为由此产生的吸收是连续的，所以非简谐势的影响不怎么明显. 可以设想，在某种程度上应对实际的连续吸收分布进行修正；但是，为简单起见，在下面的讨论中我们将忽略非简谐效应.

为了表示一个定域区，就像在第 38 节中那样，考虑 N 个元胞块. 把分别代表极化率张量厄米和反厄米部分的普遍公式(20.18)和(20.19)相加，除以体积 Nv_a，我们得到下面的复数介电极化率张量表达式：

$$\begin{aligned}\alpha_{\alpha\beta}(\omega)=\frac{1}{Nv_a\hbar}\sum_{v''\neq v}\Bigg\{&\frac{\langle v\mid M_\alpha\mid v''\rangle\langle v''\mid M_\beta\mid v\rangle}{\omega_{v''v}+\omega}\\&+\frac{\langle v\mid M_\beta\mid v''\rangle\langle v''\mid M_\alpha\mid v\rangle}{\omega_{v''v}-\omega}\\&+\mathrm{i}\pi[\langle v\mid M_\alpha\mid v''\rangle\langle v''\mid M_\beta\mid v\rangle\delta(\omega+\omega_{v''v})\\&-\langle v\mid M_\beta\mid v''\rangle\langle v''\mid M_\alpha\mid v\rangle\delta(\omega-\omega_{v''v})]\Bigg\}. \qquad (48.1)\end{aligned}$$

为了讨论二级电矩效应，我们可以把公式中的 $\boldsymbol{M}$ 用其二级项代替(见(39.11)式)

$$M_\alpha^{(2)}=\frac{1}{2}\sum_{y}^{N}\sum_{j}\sum_{j'}M_\alpha\begin{pmatrix}\mathbf{y}&-\mathbf{y}\\ j&j'\end{pmatrix}Q\begin{pmatrix}\mathbf{y}\\ j\end{pmatrix}Q\begin{pmatrix}-\mathbf{y}\\ j'\end{pmatrix}, \qquad (48.2)$$

这里的系数的定义见(39.15)式.

我们将用第一类实数简正坐标来描写这个系统，因为，正像我们将要看到的那样，此时矩阵元都是实数. 预先想到这个事实之后，可以令

$$\langle v\mid\boldsymbol{M}^{(2)}\mid v''\rangle=\langle v\mid\boldsymbol{M}^{(2)}\mid v''\rangle^*=\langle v''\mid\boldsymbol{M}^{(2)}\mid v\rangle. \qquad (48.3)$$

按照 $\mathbf{y}$ 处于过 $\mathbf{y}$ 空间原点任意平面的这一侧还是另一侧，把(48.2)式中对 $\mathbf{y}$ 的求和分成两组，我们发现，可以用第一类实数简正坐标把 $M_\alpha^{(2)}$ 表示成下面的

---

[1] E. Burstein, J. J. Oberley, E. K. Pyler, *Proc. Ind. Acad. Sci.* **28**, 388 (1948).

形式：

$$M_\alpha^{(2)}=\frac{1}{4}\sum_{y}^{\frac{1}{2}N}\sum_{j,j'}M_\alpha\begin{pmatrix}y & -y\\ j & j'\end{pmatrix}\left[q_1\begin{pmatrix}y\\ j\end{pmatrix}+\mathrm{i}q_2\begin{pmatrix}y\\ j\end{pmatrix}\right]\left[q_1\begin{pmatrix}y\\ j'\end{pmatrix}-\mathrm{i}q_2\begin{pmatrix}y\\ j'\end{pmatrix}\right]$$
$$+\frac{1}{4}\sum_{y}^{\frac{1}{2}N}\sum_{j,j'}M_\alpha\begin{pmatrix}-y & y\\ j & j'\end{pmatrix}\left[q_1\begin{pmatrix}y\\ j\end{pmatrix}-\mathrm{i}q_2\begin{pmatrix}y\\ j\end{pmatrix}\right]\left[q_1\begin{pmatrix}y\\ j'\end{pmatrix}+\mathrm{i}q_2\begin{pmatrix}y\\ j'\end{pmatrix}\right],\tag{48.4}$$

这里对 y 的两个求和都取该平面同一侧的值.把各项重新安排之后，我们得到

$$M_\alpha^{(2)}=\frac{1}{4}\sum_{y}^{\frac{1}{2}N}\sum_{j,j'}\left[M_\alpha\begin{pmatrix}y & -y\\ j & j'\end{pmatrix}+M_\alpha\begin{pmatrix}-y & y\\ j & j'\end{pmatrix}\right]\left[q_1\begin{pmatrix}y\\ j\end{pmatrix}q_1\begin{pmatrix}y\\ j'\end{pmatrix}+q_2\begin{pmatrix}y\\ j\end{pmatrix}q_2\begin{pmatrix}y\\ j'\end{pmatrix}\right]$$
$$-\frac{\mathrm{i}}{4}\sum_{y}^{\frac{1}{2}N}\sum_{j,j'}\left[M_\alpha\begin{pmatrix}y & -y\\ j & j'\end{pmatrix}-M_\alpha\begin{pmatrix}-y & y\\ j & j'\end{pmatrix}\right]\left[q_1\begin{pmatrix}y\\ j\end{pmatrix}q_2\begin{pmatrix}y\\ j'\end{pmatrix}-q_2\begin{pmatrix}y\\ j\end{pmatrix}q_1\begin{pmatrix}y\\ j'\end{pmatrix}\right].\tag{48.5}$$

由关系式(见(39.17)式)

$$M_\alpha\begin{pmatrix}y & -y\\ j & j'\end{pmatrix}=M_\alpha\begin{pmatrix}-y & y\\ j' & j\end{pmatrix}$$

我们得出，在(48.5)式中所有的交叉相乘项都必定出现两次，并具有相同的系数.这不仅对 $q_1\begin{pmatrix}y\\ j\end{pmatrix}q_1\begin{pmatrix}y\\ j'\end{pmatrix}$ 和 $q_2\begin{pmatrix}y\\ j\end{pmatrix}q_1\begin{pmatrix}y\\ j'\end{pmatrix}$ 项($j\neq j'$)是如此，对交叉相乘项 $q_1\begin{pmatrix}y\\ j\end{pmatrix}q_2\begin{pmatrix}y\\ j'\end{pmatrix}$ 和 $q_2\begin{pmatrix}y\\ j\end{pmatrix}q_1\begin{pmatrix}y\\ j'\end{pmatrix}$ 也是这样.系数

$$\frac{1}{2}\left[M_\alpha\begin{pmatrix}y & -y\\ j & j'\end{pmatrix}+M_\alpha\begin{pmatrix}-y & y\\ j & j'\end{pmatrix}\right]$$

和

$$-\frac{1}{2}\mathrm{i}\left[M_\alpha\begin{pmatrix}y & -y\\ j & j'\end{pmatrix}-M_\alpha\begin{pmatrix}-y & y\\ j & j'\end{pmatrix}\right]$$

可以直接同普遍公式(21.5)中二级展开系数 $A_{jj'}$ 和 $B_{jj'}$ 相比较.因此，(21.10)式可以直接用来求(48.1)式的显式表达式.首先，(21.10)式表明在现在的情形中有 6 种 $v\to v''$ 类型的跃迁，相应于跃迁频率 $\omega_{vv''}=\pm 2\omega\begin{pmatrix}y\\ j\end{pmatrix}$，$\pm\left(\omega\begin{pmatrix}y\\ j\end{pmatrix}+\omega\begin{pmatrix}y\\ j'\end{pmatrix}\right)$，$\pm\left(\omega\begin{pmatrix}y\\ j\end{pmatrix}-\omega\begin{pmatrix}y\\ j'\end{pmatrix}\right)$.在(48.1)式中的求和是对所有可能的跃迁求和；它可以首先分解为相应 6 种类型跃迁的 6 个部分求和，而每部分求和都是对可能参与该类型跃

迁的单个振子或振子对求和.而且,对全部 6 种类型跃迁,(21.10)式都给出了有关矩阵元乘积的热平均值.因此,借助(21.10)式,经过某种简化之后,我们发现,电极化率张量(48.1)式的热平均由下面的公式明确地给出:

$$
\begin{aligned}
a_{\alpha\beta}(\omega) = & -\frac{1}{Nv_a\hbar}\sum_{y}^{\frac{1}{2}N}\sum_{j} M_\alpha\begin{pmatrix} y & -y \\ j & j \end{pmatrix} M_\beta\begin{pmatrix} y & -y \\ j & j \end{pmatrix} C^2\begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix}\left[1-\mathrm{e}^{-2\beta\binom{y}{j}}\right] \\
& \times\left\{\frac{4\omega\begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix}}{4\omega^2\begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix}-\omega^2}+\mathrm{i}\pi\left[\delta\left(\omega+2\omega\begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix}\right)-\delta\left(\omega-2\omega\begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix}\right)\right]\right\} \\
& +\frac{1}{Nv_a\hbar}\sum_{y}^{\frac{1}{2}N}\sum_{j>j'}\frac{1}{2}\left\{\left[M_\alpha\begin{pmatrix} y & -y \\ j & j' \end{pmatrix}+M_\alpha\begin{pmatrix} -y & y \\ j & j' \end{pmatrix}\right]\right. \\
& \times\left[M_\beta\begin{pmatrix} y & -y \\ j & j' \end{pmatrix}+M_\beta\begin{pmatrix} -y & y \\ j & j' \end{pmatrix}\right]-\left[M_\alpha\begin{pmatrix} y & -y \\ j & j' \end{pmatrix}-M_\alpha\begin{pmatrix} -y & y \\ j & j' \end{pmatrix}\right] \\
& \left.\times\left[M_\beta\begin{pmatrix} y & -y \\ j & j' \end{pmatrix}-M_\beta\begin{pmatrix} -y & y \\ j & j' \end{pmatrix}\right]\right\} C\begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix} C\begin{pmatrix} y \\ j' \end{pmatrix} \\
& \times\left\{\left[1-\mathrm{e}^{-\beta\binom{y}{j}-\beta\binom{y}{j'}}\right]\left[\frac{2\left(\omega\begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix}+\omega\begin{pmatrix} y \\ j' \end{pmatrix}\right)}{\left(\omega\begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix}+\omega\begin{pmatrix} y \\ j' \end{pmatrix}\right)^2-\omega^2}+\mathrm{i}\pi\left\{\delta\left(\omega+\omega\begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix}+\omega\begin{pmatrix} y \\ j' \end{pmatrix}\right)\right.\right.\right. \\
& \left.\left.-\delta\left(\omega-\omega\begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix}-\omega\begin{pmatrix} y \\ j' \end{pmatrix}\right)\right\}\right] \\
& +\left[\mathrm{e}^{-\beta\binom{y}{j'}}-\mathrm{e}^{-\beta\binom{y}{j}}\right]\left[\frac{2\left(\omega\begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix}-\omega\begin{pmatrix} y \\ j' \end{pmatrix}\right)}{\left(\omega\begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix}-\omega\begin{pmatrix} y \\ j' \end{pmatrix}\right)^2-\omega^2}+\mathrm{i}\pi\left\{\delta\left(\omega+\omega\begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix}-\omega\begin{pmatrix} y \\ j' \end{pmatrix}\right)\right.\right. \\
& \left.\left.\left.-\delta\left(\omega-\omega\begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix}+\omega\begin{pmatrix} y \\ j' \end{pmatrix}\right)\right\}\right]\right\}, \qquad (48.6)
\end{aligned}
$$

这里

$$\left.\begin{aligned} C\binom{\boldsymbol{y}}{j} &= \frac{\hbar/2\omega\binom{\boldsymbol{y}}{j}}{1-\exp\left[-\hbar\omega\binom{\boldsymbol{y}}{j}\Big/kT\right]}, \\ \beta\binom{\boldsymbol{y}}{j} &= \hbar\omega\binom{\boldsymbol{y}}{j}\Big/kT. \end{aligned}\right\} \tag{48.7}$$

在写出(48.6)式时，已经采用了某些简化条件.很容易看出，(48.5)式中 $q_1\binom{\boldsymbol{y}}{j}q_1\binom{\boldsymbol{y}}{j'}$ 和 $q_2\binom{\boldsymbol{y}}{j}q_2\binom{\boldsymbol{y}}{j'}$ 项所作的贡献是完全相等的，而 $q_1\binom{\boldsymbol{y}}{j}q_2\binom{\boldsymbol{y}}{j'}$ 和 $q_2\binom{\boldsymbol{y}}{j}q_1\binom{\boldsymbol{y}}{j'}$ 所作的贡献也完全相等.而且，这 6 种类型跃迁分属于三对斯托克斯和反斯托克斯跃迁；人们发现，在全部三种情形中，都可以很容易地把斯托克斯和反斯托克斯贡献合并在一起.

最后，我们用积分代替对 $\boldsymbol{y}$ 的求和：

$$\sum_{\boldsymbol{y}}^{\frac{1}{2}N} \to Nv_a \iiint \mathrm{d}\boldsymbol{y}$$

(记住，允许波数的密度等于体积 Nv_a)，并引入两种类型函数

$$\begin{aligned} {}^{+}M_{\alpha\beta}^{jj'}(\omega) = \lim_{\Delta\omega\to 0}\frac{1}{\Delta\omega} \iiint\limits_{\omega<\omega\binom{\boldsymbol{y}}{j}+\omega\binom{\boldsymbol{y}}{j'}<\omega+\Delta\omega} &\left[M_\alpha\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}\\ j & j'\end{pmatrix}M_\beta\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j'\end{pmatrix}\right. \\ &\left.+M_\alpha\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j'\end{pmatrix}M_\beta\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}\\ j & j'\end{pmatrix}\right]C\binom{\boldsymbol{y}}{j}C\binom{\boldsymbol{y}}{j'}\left[1-\mathrm{e}^{-\beta\binom{\boldsymbol{y}}{j}-\beta\binom{\boldsymbol{y}}{j'}}\right]\mathrm{d}\boldsymbol{y}, \end{aligned} \tag{48.8}$$

$$\begin{aligned} {}^{-}M_{\alpha\beta}^{jj'}(\omega) = \lim_{\Delta\omega\to 0}\frac{1}{\Delta\omega} \iiint\limits_{\omega<\left(\omega\binom{\boldsymbol{y}}{j}-\omega\binom{\boldsymbol{y}}{j'}\right)<\omega+\Delta\omega} &\left[M_\alpha\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}\\ j & j'\end{pmatrix}M_\beta\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j'\end{pmatrix}\right. \\ &\left.+M_\alpha\begin{pmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j'\end{pmatrix}M_\beta\begin{pmatrix}-\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}\\ j & j'\end{pmatrix}\right]C\binom{\boldsymbol{y}}{j}C\binom{\boldsymbol{y}}{j'}\left[\mathrm{e}^{-\beta\binom{\boldsymbol{y}}{j'}}-\mathrm{e}^{-\beta\binom{\boldsymbol{y}}{j}}\right]\mathrm{d}\boldsymbol{y}. \end{aligned} \tag{48.9}$$

这时能够看出(48.6)式可写为

$$\begin{aligned} a_{\alpha\beta}(\omega) = -\frac{1}{2\hbar}\Bigg\{ &\sum_j\sum_{j'}\int\left[{}^{+}M_{\alpha\beta}^{jj'}(\omega')+{}^{-}M_{\alpha\beta}^{jj'}(\omega')\right] \\ &\times\frac{2\omega'}{(\omega')^2-\omega^2}\mathrm{d}\omega' + \mathrm{i}\pi\left[\sum_j\sum_{j'}\left({}^{+}M_{\alpha\beta}^{jj'}(-\omega)\right.\right. \end{aligned}$$

$$+{}^{-}M_{\alpha\beta}^{jj'}(-\omega)-{}^{+}M_{\alpha\beta}^{jj'}(\omega)-{}^{-}M_{\alpha\beta}^{jj'}(\omega))\Big]\Big\}. \tag{48.10}$$

这个公式实质上证明，函数

$$\sum_{j}\sum_{j'}\{{}^{+}M_{\alpha\beta}^{jj'}(\omega)+{}^{-}M_{\alpha\beta}^{jj'}(\omega)\}$$

描述了连续吸收强度的分布.

和一级色散不同，二级色散不是与温度无关的. 当 $T\to 0$ 时，

$$e^{-\beta\binom{y}{j}}=e^{-\beta\binom{y}{j}}\to 0.$$

由此得出，在绝对零度，函数 ${}^{-}M_{\alpha\beta}^{jj'}(\omega)$等于零. 如果这些函数产生了某些所观测到的极大和极小，这些极大和极小则倾向于处在光谱的低频端（光学长波端），且随着温度的降低，它们应该减弱，最后，在十分低的温度，它们消失. 在高温下我们有展开式

$$C\binom{y}{j}C\binom{y}{j'}\left[1-e^{-\beta\binom{y}{j}-\beta\binom{y}{j'}}\right]$$

$$=kT\left\{\frac{\hbar\left\{\omega\binom{y}{j}+\omega\binom{y}{j'}\right\}}{4\omega^2\binom{y}{j}\omega^2\binom{y}{j'}}+O\left(\frac{1}{T}\right)+\cdots\right\},$$

$$C\binom{y}{j}C\binom{y}{j'}\left[e^{-\beta\binom{y}{j'}}-e^{-\beta\binom{y}{j}}\right]$$

$$=kT\left\{\frac{\hbar\left\{\omega\binom{y}{j}-\omega\binom{y}{j'}\right\}}{4\omega^2\binom{y}{j}\omega^2\binom{y}{j'}}+O\left(\frac{1}{T}\right)+\cdots\right\}.$$

在足够高的温度，M 函数随温度线性变化. 随温度的这种变化与非简谐效应相比要慢得多，测量温度关系应能提供一些有用的线索，用以区分这两种类型的效应.

49 第一级和第二级拉曼效应

几乎在拉曼和克里希南(R. S. Krishnan)[1]在液体和气体中发现拉曼效应的同时，兰斯贝格(G. Landsberg)和曼德耳斯塔姆(L. Mandelstam)[2]在被石英晶体

① C. V. Raman, R. S. Krishnan, *Nature*, **121**, 501 (1928).

② G. Landsberg, L. Mandelstam, *Naturwiss*, **16**,557 (1928).

散射的光中探测到频率的变化，并正确地将此效应解释为红外晶格振动的激发而致. 后来费米和拉斯蒂(F. Rasetti)①在 NaCl 的散射中观测到十分弱的二级拉曼效应，他们也曾对其连续频谱进行了定性解释. 第一级拉曼散射常称为晶体的热散射；其特征是具有小的频率变化，而其变化强烈地依赖于散射角度. 为了讨论热散射，必须考虑入射光和散射光的有限波长；在下一节我们将单独讨论这种效应. 曼德耳斯塔姆、兰斯贝格和列昂多维奇(M. Leontowitsch)②曾提出第一级拉曼效应的经典理论；除了一个描述温度关系的因子外，塔姆(Ig. Tamm)③的量子力学理论给出与第一级拉曼效应的经典理论相同的强度公式. 这些作者曾形式上考虑了辐射的有限波长，但在本节所讨论的现象中它并不起重要作用. 在后面的讨论中，我们将沿用玻恩和布拉德伯恩(Mary Bradburn)④的方法，在忽略有限波长效应之后，它适用于讨论任何级别的拉曼效应. 实质上这是定域处理方法的一个应用，在那里，可直接采用由第 20，21 节发展起来的普遍公式.

按照(20.15)式，由一个振动态 v 到另一个态 v' 的跃迁所产生的每单位立体角的拉曼散射强度可以写为

$$I = \frac{\omega_0^4}{2\pi c^2}\sum_{k=1,2}\sum_{\alpha,\beta}\sum_{\gamma,\lambda} n_\alpha^k\, n_\beta^k i_{\alpha\gamma,\beta\lambda} E_\gamma^- E_\lambda^+, \tag{49.1}$$

这里，在前面的因子中我们忽略了频率的微小变化，并用 $i_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ 表示电子极化率矩阵元的乘积

$$i_{\alpha\gamma,\beta\lambda} = \{\langle v' \mid P_{\alpha\gamma}^* \mid v\rangle\langle v \mid P_{\beta\lambda} \mid v'\rangle\}_{\text{Av}}. \tag{49.2}$$

我们记得，矢量 $\boldsymbol{n}^1, \boldsymbol{n}^2$ 是两个相互垂直的单位矢量，二者同时垂直于散射方向. 如果散射光频谱是连续的，就像在二级和更高级散射情形中那样，那么 $i_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ 具有非零值的那些状态 v' 覆盖了一个连续能谱. 这时，不用 $i_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$，而是引入一个频率函数是方便的：

$$i_{\alpha\gamma,\beta\lambda}(\omega) = \lim_{\Delta\omega\to 0} \sum_{v'}^{\omega<\omega_0+\omega_{vv'}<\omega+\Delta\omega} \{\langle v' \mid P_{\alpha\gamma}^* \mid v\rangle\langle v \mid P_{\beta\lambda}^* \mid v'\rangle\}_{\text{Av}} \tag{49.3}$$

这样一来，

$$I(\omega)\mathrm{d}\omega = \frac{\omega_0^4}{2\pi c^2}\sum_{k=1,2}\sum_{\alpha,\gamma}\sum_{\beta,\lambda} n_\alpha^k\, n_\beta^k i_{\alpha\gamma,\beta\lambda}(\omega) E_\gamma^- E_\lambda^+ \mathrm{d}\omega \tag{49.4}$$

给出从 ω 到 $\omega+\mathrm{d}\omega$ 频率范围的散射光强度.

在第 39 节中曾看到，N 个元胞的电子极化率以下面的形式依赖于复数简正

---

① E. Fermi, F. Rasetti, *Zeit. f. Phys.* **71**, 689 (1931).

② L. Mandelstam, G. Landsberg, M. Leontowitsch. *Zeit. f. Phys.* **60**, 334 (1930).

③ Ig. Tamm, *Zeit. f. Phys.* **60**, 345 (1930).

④ M. Born, Mary Bradburn, *Proc. Roy. Soc.* A, **188**, 161 (1947).

坐标：

$$\delta P_{\alpha\beta}=\sqrt{N}\sum_{j}P_{\alpha\beta}\begin{bmatrix}\mathbf{0}\\j\end{bmatrix}Q\begin{bmatrix}\mathbf{0}\\j\end{bmatrix}+\frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{y}}^{N}\sum_{j}\sum_{j'}P_{\alpha\beta}\begin{bmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\j & j'\end{bmatrix}Q\begin{bmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{bmatrix}Q\begin{bmatrix}-\boldsymbol{y}\\j'\end{bmatrix}+\cdots,\tag{49.5}$$

这里的系数如同在(39.14)和(39.16)式中定义的那样.一级跃迁来源于展开式中的线性项，而相应的跃迁频率显然是色散频率 $\omega\begin{bmatrix}\mathbf{0}\\j\end{bmatrix}$，$j=4,\cdots,3n$（请记住，我们仅关心光学支）. 此时，第一级拉曼散射由斯托克斯和反斯托克斯频率的谱线组成：

$$\omega_0\mp\omega\begin{bmatrix}\mathbf{0}\\j\end{bmatrix}\quad(j=4,5,\cdots,3n).$$

利用(49.5)式，借助第一级跃迁矩阵元乘积之热平均公式(21.8)，我们立刻得到

$$i_{\alpha\gamma,\beta\lambda}=NP_{\alpha\gamma}\begin{bmatrix}\mathbf{0}\\j\end{bmatrix}P_{\beta\lambda}\begin{bmatrix}\mathbf{0}\\j\end{bmatrix}C\begin{bmatrix}\mathbf{0}\\j\end{bmatrix}\begin{cases}1 & \text{（斯托克斯）；}\\ \mathrm{e}^{-\beta\left(\begin{smallmatrix}0\\j\end{smallmatrix}\right)} & \text{（反斯托克斯），}\end{cases}\tag{49.6}$$

这里我们可以看到 $P_{\alpha\gamma}\begin{bmatrix}\mathbf{0}\\j\end{bmatrix}$ 是实数. 兰斯贝格和曼德耳斯塔姆[①]曾用石英晶体进行了仔细的实验，从实验上证实了这个公式所给出的温度关系.

二级拉曼散射来源于展开式(49.5)中的二级项，利用第一类实数简正坐标，可以把这些二级项全部表示成像在二级电矩中的样子：

$$\begin{aligned}P_{\alpha\beta}^{(2)}=&\frac{1}{4}\sum_{\boldsymbol{y}}^{\frac{1}{2}N}\sum_{j}\sum_{j'}\left[P_{\alpha\beta}\begin{bmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\j & j'\end{bmatrix}+P_{\alpha\beta}\begin{bmatrix}-\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}\\j & j'\end{bmatrix}\right]\\&\times\left[q_1\begin{bmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{bmatrix}q_1\begin{bmatrix}\boldsymbol{y}\\j'\end{bmatrix}+q_2\begin{bmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{bmatrix}q_2\begin{bmatrix}\boldsymbol{y}\\j'\end{bmatrix}\right]\\&-\frac{\mathrm{i}}{4}\sum_{\boldsymbol{y}}^{\frac{1}{2}N}\sum_{j}\sum_{j'}\left[P_{\alpha\beta}\begin{bmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\j & j'\end{bmatrix}-P_{\alpha\beta}\begin{bmatrix}-\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}\\j & j'\end{bmatrix}\right]\\&\times\left[q_1\begin{bmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{bmatrix}q_2\begin{bmatrix}\boldsymbol{y}\\j'\end{bmatrix}-q_2\begin{bmatrix}\boldsymbol{y}\\j\end{bmatrix}q_1\begin{bmatrix}\boldsymbol{y}\\j'\end{bmatrix}\right].\end{aligned}\tag{49.7}$$

显然，我们有和上一节中相同的三级跃迁. 由 6 个不同类型跃迁引起的拉曼散射将赋予标号 1,2,…,6，如下所示：

---

① G. Landsberg, S. L. Mandelstam, *Zeit. f. Phys.* **73**,502 (1931).

标号

1. $\omega_{jj}^{(1)}(y)=\omega_0-2\omega\begin{pmatrix}y\\ j\end{pmatrix}$

2. $\omega_{jj}^{(2)}(y)=\omega_0+2\omega\begin{pmatrix}y\\ j\end{pmatrix}$

（1，2）谐频：斯托克斯（1），反斯托克斯（2）；$q_1^2\begin{pmatrix}y\\ j\end{pmatrix}$，$q_2^2\begin{pmatrix}y\\ j\end{pmatrix}$，

3. $\omega_{jj'}^{(3)}(y)=\omega_0-\left[\omega\begin{pmatrix}y\\ j\end{pmatrix}+\omega\begin{pmatrix}y\\ j'\end{pmatrix}\right]$

4. $\omega_{jj'}^{(4)}(y)=\omega_0-\left[\omega\begin{pmatrix}y\\ j\end{pmatrix}+\omega\begin{pmatrix}y\\ j'\end{pmatrix}\right]$

（3，4）和频：斯托克斯（3），反斯托克斯（4）；$q_1\begin{pmatrix}y\\ j\end{pmatrix}q_1\begin{pmatrix}y\\ j'\end{pmatrix}$，$q_2\begin{pmatrix}y\\ j\end{pmatrix}q_2\begin{pmatrix}y\\ j'\end{pmatrix}$，

5. $\omega_{jj'}^{(5)}(y)=\omega_0-\left[\omega\begin{pmatrix}y\\ j\end{pmatrix}-\omega\begin{pmatrix}y\\ j'\end{pmatrix}\right]$

6. $\omega_{jj'}^{(6)}(y)=\omega_0+\left[\omega\begin{pmatrix}y\\ j\end{pmatrix}-\omega\begin{pmatrix}y\\ j'\end{pmatrix}\right]$

（5，6）差频：斯托克斯（5），反斯托克斯（6）；$q_1\begin{pmatrix}y\\ j\end{pmatrix}q_2\begin{pmatrix}y\\ j'\end{pmatrix}$，$q_2\begin{pmatrix}y\\ j\end{pmatrix}q_1\begin{pmatrix}y\\ j'\end{pmatrix}$，　　(49.8)

这里，为了区别后四类，我们假定 $j>j'$ $\left(\text{或 }\omega\begin{pmatrix}y\\ j\end{pmatrix}>\omega\begin{pmatrix}y\\ j'\end{pmatrix}\right)$. 在(49.8)式最后一列中，我们给出各种情形下(49.7)式中产生相应散射的各项. 每种类型的拉曼频率连续地随波数 y 变化；于是，某一支振动 j 产生两个连续的拉曼谱，在上面用标号 1 和 2 表示，而某一对振动支 jj' 产生四个不同的连续谱，用标号 3，4，5，6 表示. 当然，实验上所观测到的谱是各种谱的叠加. 因此，我们将(49.3)式中引进的函数再细分，

$$i_{\alpha\gamma,\beta\lambda}=\sum_{j\geqslant j'}\sum_{s=1}^{6}i_{\alpha\gamma,\beta\lambda}^{(s)}(\omega)_{jj'}, \tag{49.9}$$

这里

$$i_{\alpha\gamma,\beta\lambda}=\begin{cases}0, & \text{如果 } j\neq j',\ \text{对于 } s=1,2;\\ 0, & \text{如果 } j=j',\ \text{对于 } s=3,4,5,6.\end{cases}$$

(49.9)式的含义是相当明确的：其右边每一项描写的是单独的连续谱，s 是它的标

号，指数 jj 和 jj' 描述的是所卷入的晶格振动支.

利用完全类似上一节导出(48.6)式的考虑，可以导出(49.9)式右边函数的显表达式. 利用(21.10)式给出的二级跃迁矩阵元乘积的热平均值普遍公式，经过某种简化之后，我们求得

$$
\left.\begin{matrix} i^{(1)}_{\alpha\gamma,\beta\lambda}(\omega)_{jj} \\ i^{(2)}_{\alpha\gamma,\beta\lambda}(\omega)_{jj} \end{matrix}\right\rangle = Nv_a \lim_{\Delta\omega\to 0}\frac{1}{\Delta\omega}\iiint\limits_{\omega<\omega_0\mp 2\omega\binom{y}{j}<\omega+\Delta\omega} \mathrm{d}\boldsymbol{y}
\times P_{\alpha\gamma}\begin{bmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j\end{bmatrix} P_{\beta\lambda}\begin{bmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j\end{bmatrix} C^2\begin{bmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{bmatrix} \left\langle\begin{matrix} 1, \\ \mathrm{e}^{-2\beta\binom{y}{j'}} \end{matrix}\right. ;
$$

$$
\left.\begin{matrix} i^{(3)}_{\alpha\gamma,\beta\lambda}(\omega)_{jj} \\ i^{(4)}_{\alpha\gamma,\beta\lambda}(\omega)_{jj'} \end{matrix}\right\rangle = Nv_a \lim_{\Delta\omega\to 0}\frac{1}{\Delta\omega}\iiint\limits_{\omega<\omega_0\mp\left[\omega\binom{y}{j}+\omega\binom{y}{j'}\right]<\omega+\Delta\omega} \mathrm{d}\boldsymbol{y}
\times\left[P_{\alpha\gamma}\begin{bmatrix}-\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}\\ j & j\end{bmatrix} P_{\beta\lambda}\begin{bmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j'\end{bmatrix} + P_{\alpha\gamma}\begin{bmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j'\end{bmatrix} P_{\beta\lambda}\begin{bmatrix}-\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}\\ j & j'\end{bmatrix}\right]
\times C\begin{bmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{bmatrix} C\begin{bmatrix}\boldsymbol{y}\\ j'\end{bmatrix} \left\langle\begin{matrix} 1, \\ \mathrm{e}^{-\beta\binom{y}{j}-\beta\binom{y}{j'}} \end{matrix}\right. ;
$$

$$
\left.\begin{matrix} i^{(5)}_{\alpha\gamma,\beta\lambda}(\omega)_{jj'} \\ i^{(6)}_{\alpha\gamma,\beta\lambda}(\omega)_{jj'} \end{matrix}\right\rangle = Nv_a \lim_{\Delta\omega\to 0}\frac{1}{\Delta\omega}\iiint\limits_{\omega<\omega_0\mp\left[\omega\binom{y}{j}-\omega\binom{y}{j'}\right]<\omega+\Delta\omega} \mathrm{d}\boldsymbol{y}
\times\left[P_{\alpha\gamma}\begin{bmatrix}-\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}\\ j & j'\end{bmatrix} P_{\beta\lambda}\begin{bmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j'\end{bmatrix} + P_{\alpha\gamma}\begin{bmatrix}\boldsymbol{y} & -\boldsymbol{y}\\ j & j'\end{bmatrix} P_{\beta\lambda}\begin{bmatrix}-\boldsymbol{y} & \boldsymbol{y}\\ j & j'\end{bmatrix}\right]
\times C\begin{bmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{bmatrix} C\begin{bmatrix}\boldsymbol{y}\\ j'\end{bmatrix} \left\langle\begin{matrix} \mathrm{e}^{-\beta\binom{y}{j'}}, \\ \mathrm{e}^{-\beta\binom{y}{j}}. \end{matrix}\right. \tag{49.10}
$$

基于上面的理论，玻恩和布拉德伯恩[①]以及海伦·史密斯[②]分别较详细地讨论

① M. Born, Mary Bradburn, *Proc. Roy. Soc.* A, **188**, 161 (1947).

② Helen Smith, *Phil. Trans. Roy. Soc.* A. **241**, 105 (1948).

了 NaCl 和金刚石晶格的拉曼谱. NaCl 晶格没有任何一级散射,原因如下：在 NaCl 晶格中,坐标 $Q\begin{bmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{bmatrix}$(对于光学支)描述了 Na^+ 离子作为一个整体相对于 Cl^- 离子的移动;而 $-Q\begin{bmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{bmatrix}$ 描述的是经过反演之后的同一种运动构形. 因为在反演操作下,作为二阶张量的极化率是不变的,有

$$\sqrt{N}\sum_j P_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}Q\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}+\text{等等}$$
$$=-\sqrt{N}\sum_j P_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}Q\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}+\text{等等}$$

由此得出

$$P_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}=0; \tag{49.11}$$

因此,在极化率张量展开式中没有线性项.

为了讨论二级散射,玻恩和布拉德伯恩把(49.10)式中的被积函数看成是常数,近似地取在点

$$\boldsymbol{y}=\frac{1}{2}(\boldsymbol{b}^1+\boldsymbol{b}^2+\boldsymbol{b}^3)$$

上被积函数的数值. 因此,由 $i^{(s)}_{\alpha\gamma,\beta\lambda}(\omega)_{jj'}$ 所描述的各部分谱随频率的变化就像跃迁密度一样：

$$z^{(s)}_{jj'}(\omega)=\lim_{\Delta\omega\to 0}\frac{1}{\Delta\omega}\iiint\limits_{\omega<\omega^{(s)}_{jj'}(\boldsymbol{y})<\omega+\Delta\omega}\mathrm{d}\boldsymbol{y},$$

这里 $\omega^{(s)}_{jj'}(\boldsymbol{y})$ 代表适当的拉曼频率,如(49.8)式给出的那样. 他们曾证明,如果仅考虑最近邻之间的相互影响,为了描述被积函数的值仅需要三个独立的常数. 他们曾用凯勒曼①给出的 NaCl 的频率分布计算了函数 $z^{(s)}_{jj'}(\omega)$,并发现,通过适当选取独立常数,可以相当好地复制出克里希南所观测到的拉曼谱. 图 26 中的理论和实验曲线取自玻恩和布拉德伯恩的文章.

金刚石晶格三个光学支的频率 $\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}$ 全都相等(参看第 6 节). 一级谱应该显示两条谱线,频率为 $\omega\mp\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}$. 由实验求得的这些谱线给出 $\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}=2.56\times10^{14}/\mathrm{s}$. 两条谱线之间的强度比为(见(49.6)式)

---

① E. W. Kellermann, *Phil. Trans. Roy. Soc.* A, **238**, 513 (1940).

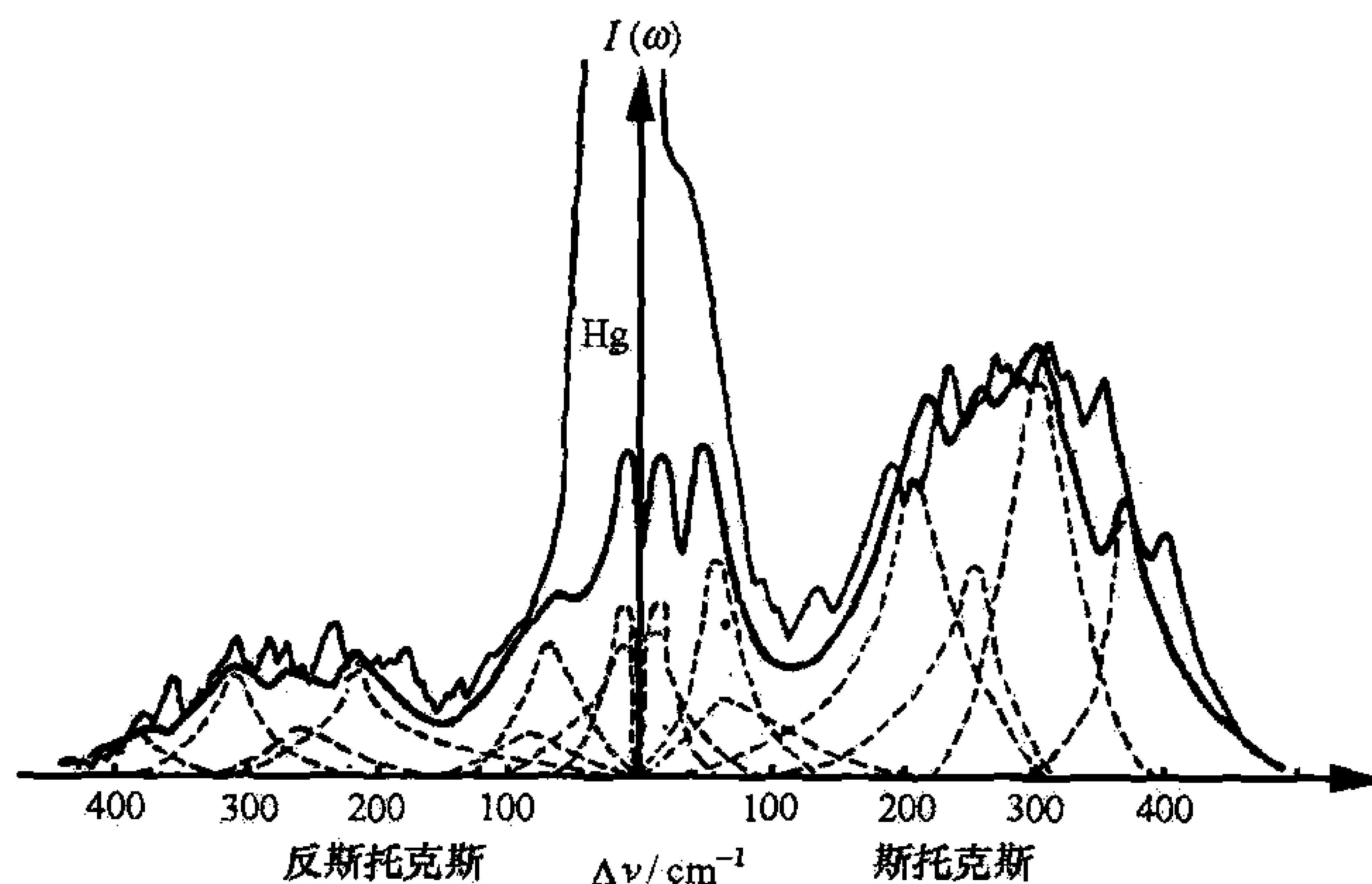


图 26　细实线表示克里希南得到的岩盐拉曼谱的显微光度计记录结果(克里希南[1]). 虚线表示各频支对的理论强度贡献. 粗实线表示各频支对叠加而得的理论强度

$$\exp\left[\hbar\omega\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ j\end{pmatrix}\Big/kT\right] = 586 \quad (T = 300\ \mathrm{K}).$$

克里希南[2]给出的实验值为 575.

海伦·史密斯曾研究了金刚石的二级谱,所用方法与玻恩和布拉德伯恩处理 NaCl 谱时所用的相同. 她的理论结果与克里希南[3]的实验强度分布的比较绘于图 27 中,此图取自她的文章.

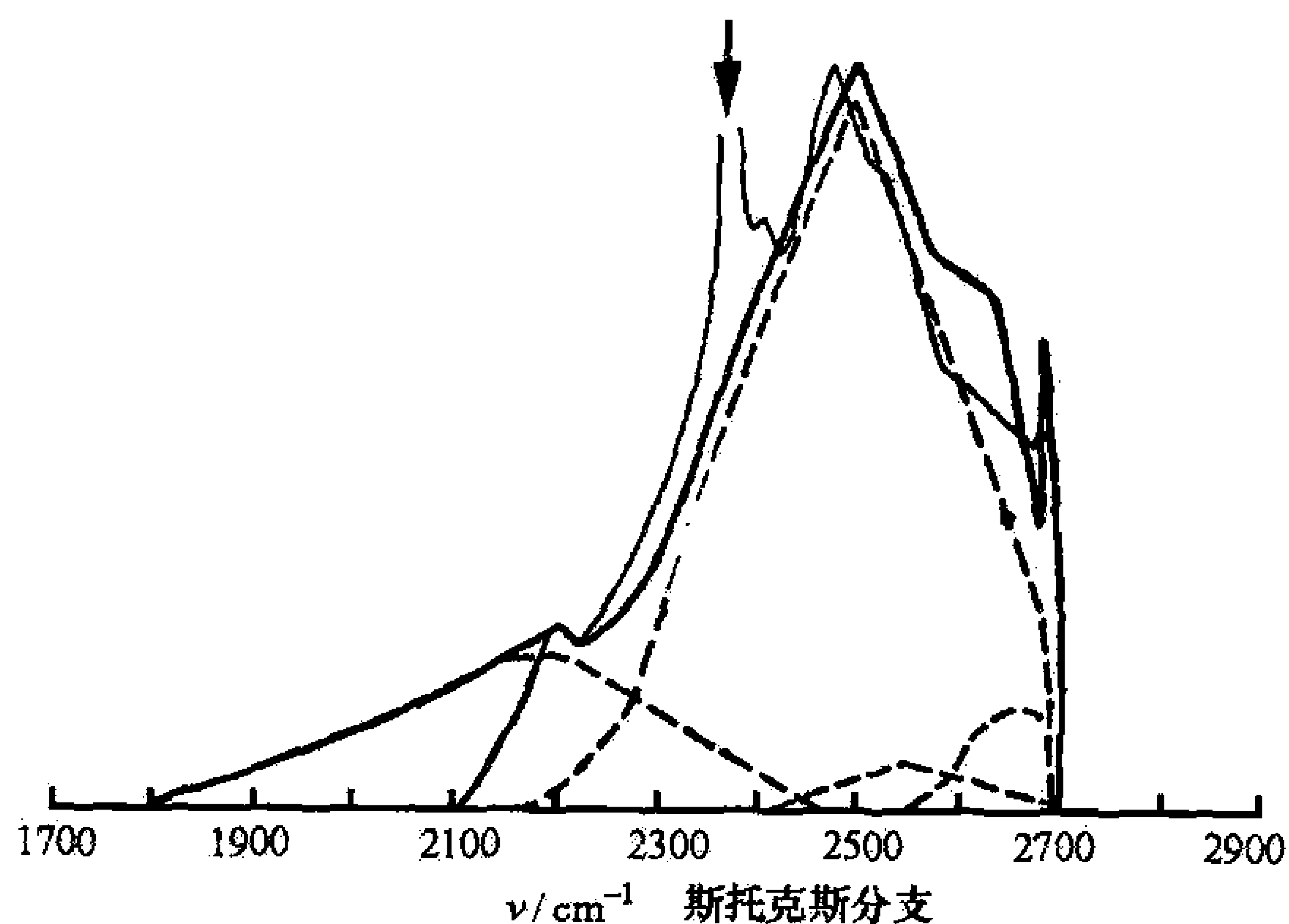


图 27　金刚石的二级拉曼谱. 细线表示克里希南的金刚石拉曼谱的显微光度记录曲线(克里希南, 1946). 虚线表示在乘了适当的因子之后频率密度函数对强度的理论贡献. 粗实线表示这些函数的叠加,即总理论强度

① R. S. Krishnan, *Nature*, **156**, 267 (1945).

② R. S. Krishnan, *Proc. Ind. Acad. Sci.* **24**, 25 (1946).

③ 同上.

50 光的热散射的布里渊成分

光通过光学介质时，即使该介质完全没有结构上的不均匀性(例如杂质、液体中分子簇的形成、固体中剩余应变)，也会检测到一定量的散射光. 这种散射归因于与介质热骚动有关的介电涨落不均匀性. 从经典的观点来看，这种散射可以解释为热弹性波的反射造成的. 由于干涉效应，对某一方向上的散射只有某种波数矢量的弹性波才起作用. 而且，由于多普勒(Doppler)效应，频率为 ν 的弹性波所产生的散射光频率变化为 $\pm\nu$. 很久以前布里渊(L. Brillouin)预言[①]，热散射光应该显示出某种频率变化 $\pm\nu$，其值是散射角的函数. 自那时以来，在液体和固体中布里渊成分的存在已被实验所证实[②].

列昂多维奇和曼德耳斯塔姆[③]曾经从经典的观点出发，提出晶体热散射的普遍理论. 他们获得了一个强度公式，它仅依赖于散射晶体的弹性常数和弹光常数. 他们的理论给出的这一效应的数量级新近已由克里希南[④]在金刚石晶体上所作的实验证实.

从量子理论的观点来看，热散射只不过是与声学振动态中的跃迁相联系的第一级拉曼散射. 塔姆[⑤]曾提出一种理论，对晶体和辐射都用量子力学来处理. 但是，在他的处理中，只考虑由于密度涨落引起的介电效应. 而前面的作者们宏观上把介质看做一种弹性介质. 更近一些时候，泰默(O. Theimer)[⑥]基于晶格模型，给出一种微观理论. 但是，为了得到数值估计，他最终还必须利用弹性常数和弹光常数来表示原子常数. 因此可以预料所得到的结果和列昂多维奇及曼德耳斯塔姆的结果是一致的，因为(正像我们现在要看到的那样)参与热散射的振动量子是如此之小，使得量子力学处理应该得到与经典处理相同的结果. 实际上这两种方法所得结果之间有一个不一致的地方，它来源于泰默文章中的一个错误. 在用电光常数表示原子常数时，他误认为前者涉及的是某一数量的粒子，而后者涉及的是某一体积；而一个弹性形变改变了单位体积的粒子数[⑦].

---

① L. Brillouin, *Ann. d. Phys.*, *Paris.* **17**,88 (1922).

② E. Gross, *Nature*, **126**,201,400,603 (1930); *Zeit. f. Phys.* **63**,685 (1930); W. Ramm, *Phys. Zeit.* **35**,111,756 (1934); R. S. Krishnan, *Nature*,**159**,740 (1947).

③ M. Leontowitsch. S. Mandelstam, Jr., *Phys. Zeit. Sowjet.* **1**,317 (1931); *Zeit. f. Phys.* **75**, 350 (1932).

④ R. S. Krishnan, *Proc. Ind. Acad. Sci.* A, **26**,399 (1947).

⑤ Ig. Tamm, *Zeit. f. Phys.* **60**,345 (1930).

⑥ O. Theimer, *Proc. Phys. Soc.* **64**,1012 (1951);同上. **65**,38 (1952).

⑦ 见 O. Theimer, *Proc. Phys, Soc.* **65**, 38 (1952)，其中的公式(3.11)引入了这个错误.

在下面的讨论中我们将利用弹光常数唯象地讨论介电极化强度，以便对具体例子能够由强度公式很容易地得到数值估计. 像本书其他地方一样，我们将用经典的办法处理辐射，而用量子力学方法处理晶格. 因为除了在十分低的温度下，量子效应是可以忽略的，下面的处理大体上与列昂多维奇和曼德耳斯塔姆的理论相同.

让我们考虑一块晶体，它处于任意弹性形变状态(一般是非均匀的)，并用 $\delta\varepsilon_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x})$ 来表示 $\boldsymbol{x}$ 点上介电张量的相应的变化. 当受到一个沿单位矢量 $\boldsymbol{s}_0$ 方向传播的电磁波电场

$$\boldsymbol{E}^- \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t+2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{s}_0\cdot\boldsymbol{x}/\lambda} + \boldsymbol{E}^+ \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t-2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{s}_0\cdot\boldsymbol{x}/\lambda} \quad (\boldsymbol{E}^- = (\boldsymbol{E}^+)^*) \tag{50.1}$$

作用时，介电不均匀性的行为就像是一些散射中心. 于是，体积元 $\mathrm{d}\tau$ 发射出与以下过剩的电矩相关联的辐射(见第 19 节)：

$$\boldsymbol{m}^-(\boldsymbol{x})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t+2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{s}_0\cdot\boldsymbol{x}/\lambda} + \boldsymbol{m}^+(\boldsymbol{x})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t-2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{s}_0\cdot\boldsymbol{x}/\lambda}, \tag{50.2}$$

这里

$$m_\alpha^-(\boldsymbol{x}) = (m_\alpha^+(\boldsymbol{x}))^* = \frac{1}{4\pi}\sum_\beta \delta\varepsilon_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x})E_\beta^-. \tag{50.3}$$

利用(19.3)式，可以计算散射光中的电场. 于是，在晶体内取任意一点作为原点 $\boldsymbol{x}=\boldsymbol{0}$，我们发现，由于 $\boldsymbol{x}$ 点上的偶极矩，在远点 $\boldsymbol{R}=\boldsymbol{s}R$ 处的电场为

$$\begin{aligned}\boldsymbol{E}(t) = &-\frac{\omega^2\mathrm{d}\tau}{|\boldsymbol{R}-\boldsymbol{x}|^3c^2}[(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{x})\times[(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{x})\times\{\boldsymbol{m}^-(\boldsymbol{x})\\ &\times \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t+2\pi\mathrm{i}(\boldsymbol{s}_0\cdot\boldsymbol{x}+|\boldsymbol{R}-\boldsymbol{x}|)/\lambda} + \boldsymbol{m}^+(\boldsymbol{x})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t-2\pi\mathrm{i}(\boldsymbol{s}_0\cdot\boldsymbol{x}+|\boldsymbol{R}-\boldsymbol{x}|)/\lambda}\}]].\end{aligned} \tag{50.4}$$

因为同 $\boldsymbol{x}$ 相比 $\boldsymbol{R}$ 足够大，所以在上述表达式中，除了指数因子以外，我们可以把 $\boldsymbol{x}$ 都忽略掉；在指数因子中，我们有展开式

$$\begin{aligned}|\boldsymbol{R}-\boldsymbol{x}| &= \{R^2+|\boldsymbol{x}|^2-2R\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{x}\}^{\frac{1}{2}}\\ &= R-\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{x}+|\boldsymbol{x}|\left\{O\left(\frac{|\boldsymbol{x}|}{R}\right)+\cdots\right\},\end{aligned}$$

并且，只要 $|\boldsymbol{x}|^2\ll\lambda R$，就可以用 $R-\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{x}$ 代替 $|\boldsymbol{R}-\boldsymbol{x}|$. 因此，如果同晶体的尺寸相比 $(R\lambda)^{1/2}$ 很大，则(50.4)式可写为

$$\begin{aligned}\boldsymbol{E}(t) = &-\frac{\omega^2\mathrm{d}\tau}{R^3c^2}[\boldsymbol{R}\times[\boldsymbol{R}\times\{\boldsymbol{m}^-(\boldsymbol{x})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t+2\pi\mathrm{i}(\boldsymbol{s}_0-\boldsymbol{s})\cdot\boldsymbol{x}/\lambda+2\pi\mathrm{i}R/\lambda}\\ &+\boldsymbol{m}^+(\boldsymbol{x})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t-2\pi\mathrm{i}(\boldsymbol{s}_0-\boldsymbol{s})\cdot\boldsymbol{x}/\lambda-2\pi\mathrm{i}R/\lambda}\}]],\end{aligned}$$

或

$$\begin{aligned}\boldsymbol{E}(t+R/c) = &-\frac{\omega^2\mathrm{d}\tau}{R^3c^2}[\boldsymbol{R}\times[\boldsymbol{R}\times\{\boldsymbol{m}^-(\boldsymbol{x})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t+2\pi\mathrm{i}(\boldsymbol{s}_0-\boldsymbol{s})\cdot\boldsymbol{x}/\lambda}\\ &+\boldsymbol{m}^+(\boldsymbol{x})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t-2\pi\mathrm{i}(\boldsymbol{s}_0-\boldsymbol{s})\cdot\boldsymbol{x}/\lambda}\}]].\end{aligned} \tag{50.5}$$

在整个晶体内对(50.5)式积分，我们发现，在 $\boldsymbol{R}$ 点的总电场可写成与(19.3)式相同

的形式，在那里要用到 $\boldsymbol{m}(t)$ 的表达式(19.1)，其幅度为

$$m_\alpha^- = (m_\alpha^+)^* = \int_V m_\alpha^-(\boldsymbol{x})\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}(\boldsymbol{s}_0-\boldsymbol{s})\cdot\boldsymbol{x}/\lambda}\mathrm{d}\boldsymbol{x}. \tag{50.6}$$

引入

$$\frac{(\boldsymbol{s}_0-\boldsymbol{s})}{\lambda} = -\frac{\boldsymbol{s}_\theta}{\lambda_\theta}, \tag{50.7}$$

对后面的讨论是方便的. 这里 $\boldsymbol{s}_\theta$ 是与 $(\boldsymbol{s}_0-\boldsymbol{s})$ 平行的单位矢量，λ_θ 与散射角 θ 的关系如下：

$$\lambda_\theta = \frac{\lambda}{2\sin\frac{1}{2}\theta}. \tag{50.8}$$

把(50.3)和(50.7)式代入(50.6)式，可得到

$$m_\alpha^- = (m_\alpha^+)^* = \sum_\beta \frac{E_\beta^-}{4\pi}\int_V \delta\varepsilon_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x})\mathrm{e}^{-2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{s}_\theta\cdot\boldsymbol{x}/\lambda_\theta}\mathrm{d}\tau. \tag{50.9}$$

按经典办法，把(50.9)式代入(19.7)或(19.8)式，就可以直接获得介电不均匀性引起的散射光.

在一级近似下，$\delta\varepsilon_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x})$ 可取为在 $\boldsymbol{x}$ 点的弹性应变分量的线性函数. 由此得出，(50.9)式相对晶体的振动态没有对角矩阵元. 因此，从量子力学观点来看，相应的散射必须以拉曼散射的形式出现. 正像在经典散射情形中那样，也可以确切地获得拉曼散射强度，唯一的差别是要用它们的跃迁矩阵元代替 $\boldsymbol{m}^-$ 和 $\boldsymbol{m}^+$.

通常把弹性应变对介电张量的影响表示为

$$\delta(\boldsymbol{\varepsilon}^{-1})_{\alpha\beta} = (\boldsymbol{\varepsilon}^{-1})_{\alpha\beta} - (\boldsymbol{\varepsilon}_0^{-1})_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma,\eta} p_{\alpha\beta,\gamma\eta}\frac{\partial u_\gamma}{\partial x_\eta}, \tag{50.10}$$

这里 $\boldsymbol{\varepsilon}^{-1}$ 表示介电张量的逆，$\boldsymbol{u}$ 表示弹性位移；系数

$$p_{\alpha\beta,\gamma\eta} = p_{\beta\alpha,\gamma\eta} = p_{\alpha\beta,\eta\gamma} \tag{50.11}$$

是用张量表示的珀克尔(F. Pockel)**弹光常数**. 同时考虑弹性应变和外加的非静态光波电场的影响，可以从普遍理论中导出弹光常数. 这个计算过程类似于第 37 节中所用的过程；不同的是，这个场是周期性的(不是恒定的)，而且由它产生的形变是叠加在弹性应变上(不是像(37.46)式中那样的热应变). 介电极化率张量分量 $a_{\alpha\beta}$ 仍然由(44.61)式同 $\varepsilon_{\alpha\beta}$ 联系起来.

对此张量(矩阵)恒等式

$$\boldsymbol{\varepsilon}^{-1}\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{1} \tag{50.12}$$

求微分，从左边乘以 $\boldsymbol{\varepsilon}_0$，在一级近似下得到

$$\delta\boldsymbol{\varepsilon} = -\boldsymbol{\varepsilon}_0\delta\boldsymbol{\varepsilon}^{-1}\boldsymbol{\varepsilon}_0. \tag{50.13}$$

于是，可以把(50.10)式表示成另外的形式：

$$\delta\varepsilon_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma,\eta} k_{\alpha\beta,\gamma\eta} \frac{\partial u_\gamma}{\partial x_\eta}, \tag{50.14}$$

这里

$$k_{\alpha\beta,\gamma\eta} = -\sum_{\mu,\nu} (\boldsymbol{\varepsilon}_0)_{\alpha\mu} p_{\mu\nu,\gamma\eta} (\boldsymbol{\varepsilon}_0)_{\nu\beta}. \tag{50.15}$$

因为我们仅关心弹性形变，所以我们可以用声学振动的复数简正坐标 $Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}$($j=1,2,3$)来表示 $\boldsymbol{u}$：

$$\boldsymbol{u}(\boldsymbol{x}) = \left\{N\sum_k m_k\right\}^{-\frac{1}{2}} \sum_{\boldsymbol{y}}^{N} \sum_{j=1}^{3} \boldsymbol{e}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix} Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix} \mathrm{e}^{2\pi i \boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}}, \tag{50.16}$$

这里 $\boldsymbol{e}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}$表示沿 $\boldsymbol{y}$ 方向的 j 支弹性波的单位极化矢量.（请记住，弹性波等同于零级声学振动. 于是，第 38 节中的极化矢量 $\boldsymbol{e}\left(k\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{matrix}\right)$化为

$$m_k\left(\sum_k m_k\right)^{-\frac{1}{2}} \boldsymbol{e}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix},$$

质量因子是正交归一关系(38.25)所要求的.）为了下面讨论方便，我们把(50.16)式写成积分形式

$$\begin{aligned}\boldsymbol{u}(\boldsymbol{x}) &= \left\{N\sum_k m_k\right\}^{-\frac{1}{2}} \sum_{j=1}^{3} V\int \boldsymbol{e}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix} Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix} \mathrm{e}^{2\pi i \boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}} \mathrm{d}\boldsymbol{y} \\ &= \left(\frac{V}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{j=1}^{3} \int \boldsymbol{e}\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix} Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix} \mathrm{e}^{2\pi i \boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}} \mathrm{d}\boldsymbol{y},\end{aligned} \tag{50.17}$$

这里 ρ 是质量密度. 把(50.17)式代入(50.14)式，然后再把后者代入(50.9)式，我们得到

$$\begin{aligned}m_\alpha^- = (m_\alpha^+)^* = \frac{\mathrm{i}}{2}\left(\frac{V}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{\beta,\gamma,\eta} E_\beta^- k_{\alpha\beta,\gamma\eta} \sum_{j=1}^{3} \int \left\{ e_\gamma\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix} y_\eta Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}\\ j\end{pmatrix}\right. \\ \left.\times \int_V \exp\left[2\pi i\left(\frac{-\boldsymbol{s}_\theta}{\lambda_\theta} + \boldsymbol{y}\right)\cdot \boldsymbol{x}\right] \mathrm{d}\boldsymbol{x}\right\} \mathrm{d}\boldsymbol{y}.\end{aligned} \tag{50.18}$$

用狄拉克 δ 函数 $\delta(\boldsymbol{y}-\boldsymbol{s}_\theta/\lambda_\theta)$代替对 $\boldsymbol{x}$ 的积分，最后我们得到关系式

$$\begin{aligned}m_\alpha^- &= (m_\alpha^+)^* \\ &= \frac{\mathrm{i}}{2\lambda_\theta}\left(\frac{V}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{\beta,\gamma,\eta} E_\beta^- k_{\alpha\beta,\gamma\eta} \sum_{j=1}^{3} e_\gamma\begin{pmatrix}\boldsymbol{s}_\theta/\lambda_\theta\\ j\end{pmatrix} s^\theta{}_\eta Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{s}_\theta/\lambda_\theta\\ j\end{pmatrix},\end{aligned} \tag{50.19}$$

这里 s_{θ_η} 表示 $\boldsymbol{s}_\theta$ 的分量，$\eta=1,2,3$.

严格说来，仅当晶体无限大时，上面所做的在(50.17)式中用积分代替对 $\boldsymbol{y}$ 的求和、在(50.18)式中用 δ 函数代替对 $\boldsymbol{x}$ 的求和，才是允许的. 对有限大小的晶体，

对 y 的求和将把散射限制在某些分立的方向，对 x 的有限积分引起每一个散射方向都展宽. 只要分辨不开这样的散射精细结构(角度～λ/晶体尺寸)，上面的结果就可以应用.

用第一类实数简正坐标表示复数坐标之后，我们可以把(50.19)式写为

$$m_\alpha^- = (m_\alpha^+)^* = \frac{1}{\lambda_\theta}\left(\frac{V}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}}\sum_{j=1}^{3}\sum_\beta g_{\alpha\beta}(j)\left\{\mathrm{i}q_1\binom{\boldsymbol{s}_\theta/\lambda_\theta}{j} - q_2\binom{\boldsymbol{s}_\theta/\lambda_\theta}{j}\right\}E_\beta^-, \tag{50.20}$$

这里

$$g_{\alpha\beta}(j) = \frac{1}{2^{\frac{3}{2}}}\sum_{\gamma,\eta}k_{\alpha\beta,\gamma\eta}e_\gamma\binom{\boldsymbol{s}_\theta/\lambda_\theta}{j}s_{\theta_\eta}. \tag{50.21}$$

如果 $\boldsymbol{n}^1,\boldsymbol{n}^2$ 是两个互相垂直的单位矢量，二者都垂直于 $\boldsymbol{s}$，那么我们求得每单位立体角拉曼散射速率为(见(19.8)式)

$$\frac{\omega^4}{2\pi c^3}\sum_{i=1}^{2}\sum_{\alpha,\beta}n_\alpha^i n_\beta^i\langle v\mid m_\alpha^+\mid v'\rangle\langle v'\mid m_\beta^-\mid v\rangle. \tag{50.22}$$

因为(50.20)式对简正坐标是线性的，所以这里仅有第一级跃迁矩阵元，(50.22)式仅给出第一级拉曼散射. 对沿 $\boldsymbol{s}$ 方向的散射，显然跃迁频率是 $\pm\omega\binom{\boldsymbol{s}_\theta/\lambda_\theta}{j}(j=1,2,3)$. 换言之，散射光应该由 6 条线组成，它们的角频率如下：

$$\omega\pm\omega\binom{\boldsymbol{s}_\theta/\lambda_\theta}{j} = \omega\pm\frac{2\pi}{\lambda_\theta}c_j(\boldsymbol{s}_\theta) = \omega\left\{1\pm\frac{2c_j(\boldsymbol{s}_\theta)}{c}\sin\theta/2\right\}, \tag{50.23}$$

这里我们为沿 $\boldsymbol{s}_\theta$ 方向行进的弹性波引进了相速度 $c_j(\boldsymbol{s}_\theta)(j=1,2,3)$. 频率的变化率是很小的，具有弹性波速和光速之比的数量级. 我们注意到，这些谱线中的每一条都源于两个不同的跃迁，相应于两个坐标 $q_1\binom{\boldsymbol{s}_\theta/\lambda_\theta}{j}$ 和 $q_2\binom{\boldsymbol{s}_\theta/\lambda_\theta}{j}$.

利用(21.8)式，可直接求得相关跃迁矩阵元乘积的热平均值，如下所示：

$$\begin{array}{ll}\{\langle v|m_\alpha^+|v'\rangle\langle v'|m_\beta^-|v\rangle\}_{\mathrm{Av}} & \omega_{vv'} \\ \left(\frac{V}{\rho}\right)\frac{1}{\lambda_\theta^2}\sum_{\gamma,\eta}g_{\alpha\gamma}(j)g_{\beta\eta}(j)E_\gamma^+E_\eta^- & \\ \times\begin{cases}C\binom{\boldsymbol{s}_\theta/\lambda_\theta}{j}\exp\left\{-\beta\binom{\boldsymbol{s}_\theta/\lambda_\theta}{j}\right\} & \omega\binom{\boldsymbol{s}_\theta/\lambda_\theta}{j}, \\ C\binom{\boldsymbol{s}_\theta/\lambda_\theta}{j} & -\omega\binom{\boldsymbol{s}_\theta/\lambda_\theta}{j}.\end{cases} & \end{array} \tag{50.24}$$

因为波长 λ_θ 具有 $10^{-4}\sim10^{-3}$ cm 数量级，弹性波速度具有 $10^5\sim10^6$ cm/s 数量级，所以，在实际的任何温度，所涉及的振动量子，即$\hbar\omega\binom{\boldsymbol{s}_\theta/\lambda_\theta}{j}$，同 kT 相比是十分小的. 因此，我们近似地有

$$C\binom{s_\theta/\lambda_\theta}{j}\exp\left\{-\beta\binom{s_\theta/\lambda_\theta}{j}\right\}$$

$$\simeq C\binom{s_\theta/\lambda_\theta}{j}\simeq\frac{kT}{2\omega^2\binom{s_\theta/\lambda_\theta}{j}}=\frac{\lambda_\theta^2 kT}{8\pi^2 c_j^2(s_\theta)}. \tag{50.25}$$

把(50.24)和(50.25)式代入(50.22)式，并记住每一个跃迁实际上都是双重的(分别来源于(50.20)式中的 q_1 和 q_2)，我们看到，对任何一个布里渊分量，每立体角的散射强度由下面的公式给出：

$$I_j=\left(\frac{V}{\rho}\right)\frac{kT\omega^4}{8\pi^3c^3c_j^2(s_\theta)}\sum_i\sum_{\alpha,\beta,\gamma,\eta}n_\alpha^i n_\beta^i g_{\alpha\gamma}(j)g_{\beta\eta}(j)E_\gamma^+E_\eta^-, \tag{50.26}$$

这里 j 是产生所述布里渊分量(或者是斯托克斯分量，或者是反斯托克斯分量)的一支声学振动.

让我们考虑立方晶体的特殊情形，入射光沿一条立方轴(X 轴)，沿另一条立方轴(Y 轴)观测散射光. 对立方晶体，介电张量等价于一个标量 ε，因此(50.15)式化为

$$k_{\alpha\beta,\gamma\eta}=-\varepsilon^2 p_{\alpha\beta,\gamma\eta}. \tag{50.27}$$

仅有的非零弹光常数列于下面：

$$\left.\begin{aligned}
&p_{11,11}=p_{22,22}=p_{33,33}=p_{11},\\
&p_{11,22}=p_{22,11}=p_{22,33}=p_{33,22}\\
&\qquad=p_{33,11}=p_{11,33}=p_{12},\\
&p_{12,12}=p_{21,21}=p_{12,21}=p_{21,12}\\
&\qquad=p_{23,23}=p_{23,32}=p_{32,23}=p_{32,32}\\
&\qquad=p_{31,31}=p_{31,13}=p_{13,31}=p_{13,13}=p_{44}.
\end{aligned}\right\} \tag{50.28}$$

因为 s_0 和 s 分别平行于 X 和 Y 轴，$s_\theta=s-s_0$ 在 XY 对角线方向. 在弹性波方程(27.10)中令

$$y=s_\theta/\lambda_\theta=(-1,1,0)/(\lambda_\theta\sqrt{2}),$$

并记住立方晶体仅有的非零弹性常数为

$$\begin{aligned}
&c_{11,11}=c_{22,22}=c_{33,33}=c_{11},\\
&c_{11,22}=c_{22,33}=c_{22,11}=c_{33,11}=c_{33,22}=c_{11,33}=c_{12},\\
&c_{12,12}=c_{21,12}=c_{21,21}=c_{12,21}\\
&\qquad=c_{23,23}=c_{23,32}=c_{32,32}=c_{32,23}\\
&\qquad=c_{31,31}=c_{31,13}=c_{13,31}=c_{13,13}=c_{44}.
\end{aligned}$$

很容易发现，三个弹性振动可描述为

$$\left.\begin{array}{lllll} j & c_j^2(\boldsymbol{s}_\theta) & e_1\begin{pmatrix}\boldsymbol{s}_\theta\\ j\end{pmatrix} & e_2\begin{pmatrix}\boldsymbol{s}_\theta\\ j\end{pmatrix} & e_3\begin{pmatrix}\boldsymbol{s}_\theta\\ j\end{pmatrix}\\ 1 & c_{44}/\rho & 0 & 0 & 1,\\ 2 & (c_{11}-c_{12})/2\rho & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0,\\ 3 & (c_{11}+c_{12}+2c_{44})/2\rho & -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0. \end{array}\right\} \tag{50.29}$$

利用(50.28),(50.29)和(50.21)式,可得下面的 g 系数值:

$$\begin{array}{llll} j & g_{11}(j) & g_{22}(j) & g_{33}(j)\\ 1 & 0 & 0 & 0\\ 2 & \dfrac{\varepsilon^2(p_{11}-p_{12})}{2^{5/2}} & \dfrac{-\varepsilon^2(p_{11}-p_{12})}{2^{5/2}} & 0\\ 3 & \dfrac{-\varepsilon^2(p_{11}+p_{12})}{2^{5/2}} & \dfrac{-\varepsilon^2(p_{11}+p_{12})}{2^{5/2}} & \dfrac{-\varepsilon^2 p_{12}}{2^{3/2}} \end{array}$$

$$\left.\begin{array}{lll} g_{23}(j)=g_{32}(j) & g_{31}(j)=g_{13}(j) & g_{12}(j)=g_{21}(j)\\ -\dfrac{1}{4}\varepsilon^2 p_{44} & \dfrac{1}{4}\varepsilon^2 p_{44} & 0,\\ 0 & 0 & 0,\\ 0 & 0 & \dfrac{\varepsilon^2 p_{44}}{2^{3/2}}. \end{array}\right\} \tag{50.30}$$

对非偏振入射光,可以把(50.26)式改写为

$$I_j=\left(\frac{V}{\rho}\right)\frac{I_0 kT\omega^4}{8\pi^2c^4c^2(\boldsymbol{s}_\theta)}\sum_{i=1,2}\sum_{k=1,2}\sum_{\alpha,\beta,\gamma,\eta}n_\alpha^i n_\beta^i g_{\alpha\gamma}(j)g_{\beta\eta}(j)\bar{n}_\gamma^k\bar{n}_\eta^k, \tag{50.31}$$

这里 I_0 是入射光强度,$\bar{n}^k(k=1,2)$ 是两个互相垂直的单位矢量,两者都垂直于入射方向.现在选取单位矢量如下:

$$\boldsymbol{n}^1=(1,0,0),\quad \boldsymbol{n}^2=(0,0,1),$$
$$\bar{\boldsymbol{n}}^1=(0,1,0),\quad \bar{\boldsymbol{n}}^2=(0,0,1),$$

利用(50.29)和(50.30)式,求得各个布里渊分量散射强度

$$\left.\begin{aligned} I_1&=\frac{VkT\omega^4\varepsilon^4}{64\pi^2c^4}\left\{\frac{p_{44}^2}{c_{44}}\right\}I_0\quad (j=1),\\ I_2&=0\quad (j=2),\\ I_3&=\frac{VkT\omega^4\varepsilon^4}{64\pi^2c^4}\left\{\frac{2(p_{44}^2+p_{12}^2)}{c_{11}+c_{12}+2c_{44}}\right\}I_0\quad (j=3). \end{aligned}\right\} \tag{50.32}$$

在(50.31)式中分别考虑 $i=1,2$;$k=1,2$,可以讨论沿立方轴偏振的入射光所引起的散射光的偏振性质.假定 XY 平面是水平面(即入射光方向和观测方向都在水平面内),我们发现,其偏振条件可以描述如下:

j	入射光电场	散射光电场	散射强度
1	水　平	垂　直	$\frac{VkT\omega^4\varepsilon^4}{64\pi^2c^4}\left\{\frac{p_{44}^2}{c_{44}}\right\}I_0$,
	垂　直	水　平	$\frac{VkT\omega^4\varepsilon^4}{64\pi^2c^4}\left\{\frac{p_{44}^2}{c_{44}}\right\}I_0$,
3	水　平	水　平	$\frac{VkT\omega^4\varepsilon^4}{32\pi^2c^4}\left\{\frac{p_{44}^2}{c_{11}+c_{12}+2c_{44}}\right\}I_0$,
	垂　直	垂　直	$\frac{VkT\omega^2\varepsilon^0}{32\pi^2c^4}\left\{-\frac{p_{12}^2}{c_{11}+c_{12}+2c_{44}}\right\}I_0$.

克里希南在液体实验中发现，对于横向观测，由水平偏振光产生的散射光之垂直分量在强度上等于由垂直偏振光产生的散射光的水平分量. 根据列昂多维奇和曼德耳斯塔姆的实验结果，米勒(H. Mueller)[①]指出，在立方晶体情形，同样的强度交互关系也成立. 由上面的表清楚地看到，在这样的观测中所涉及的散射光来源于沿垂直方向振动的横向弹性波.

① H. Mueller, *Proc. Roy. Soc.* A, **166**, 425 (1938).

附　　录

I　某些普通晶格结构(第 3 页)

在图 28(a),(b),(c)中画出了三种立方布拉维格子,在每种情形都标明了一组可能的基矢和元胞.一方面 CsCl 结构,另一方面 NaCl、金刚石和 ZnS 结构,都是复合结构,可以分别由简单立方和面心立方晶格派生出来;相应的基矢和元胞与基础布拉维格子中的基矢和元胞相同.

这些结构的尺寸可用单位立方体的边长 a 来说明.除了体心立方晶格之外,所画的每一个图都代表一个单位立方结构;在体心立方晶格情形,我们在图中标出四个单位立方体组成的一层.为查阅方便,与所说明的结构相关的数据列于下面的表中:

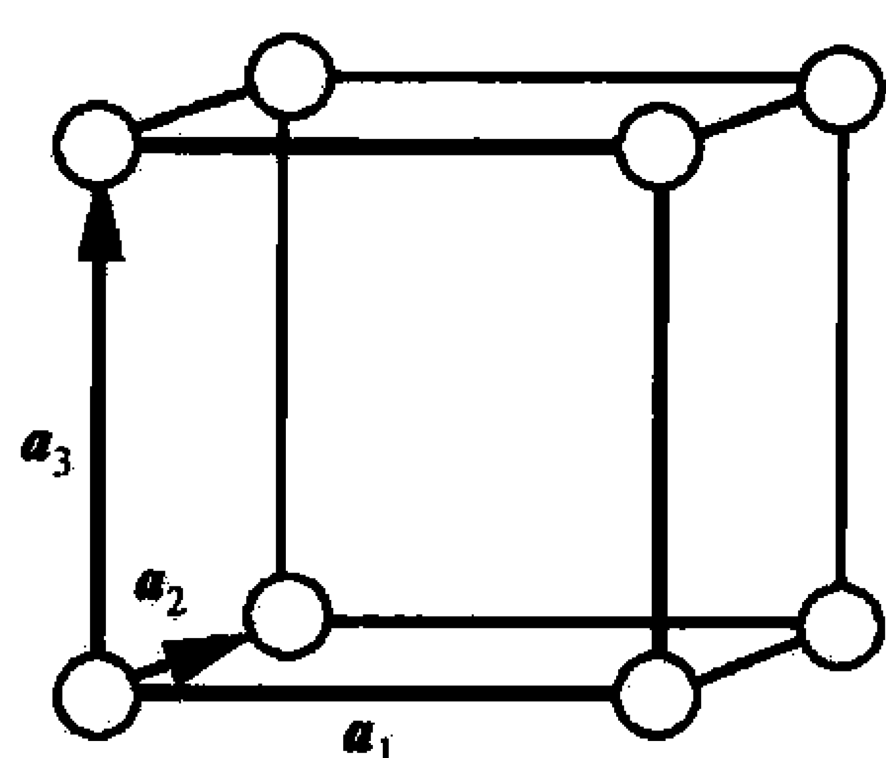
	sc	CsCl	bcc
配位数 M	6	8	8
近邻距离 r	a	$\sqrt{3}a/2$	$\sqrt{3}a/2$
每元胞粒子数	1	2	1
基矢 $x(1)-x(0)$	··	$\left(\frac{a}{2}\right),\left(\frac{a}{2}\right),\left(\frac{a}{2}\right)$	··
元胞体积 v_a	a^3	a^3	$a^3/2$

	fcc	NaCl	金刚石	ZnS
配位数 M	12	6	4	4
近邻距离 r	$\sqrt{2}a/2$	$\sqrt{3}a/2$	$\sqrt{3}a/4$	$\sqrt{3}a/4$
每元胞粒子数	1	2	2	2
基矢 $x(1)-x(0)$	··	$\left(\frac{a}{2}\right),\left(\frac{a}{2}\right),\left(\frac{a}{2}\right)$	$\left(\frac{a}{4}\right),\left(\frac{a}{4}\right),\left(\frac{a}{4}\right)$	$\left(\frac{a}{4}\right),\left(\frac{a}{4}\right),\left(\frac{a}{4}\right)$
元胞体积 v_a	$a^3/4$	$a^3/4$	$a^3/4$	$a^3/4$

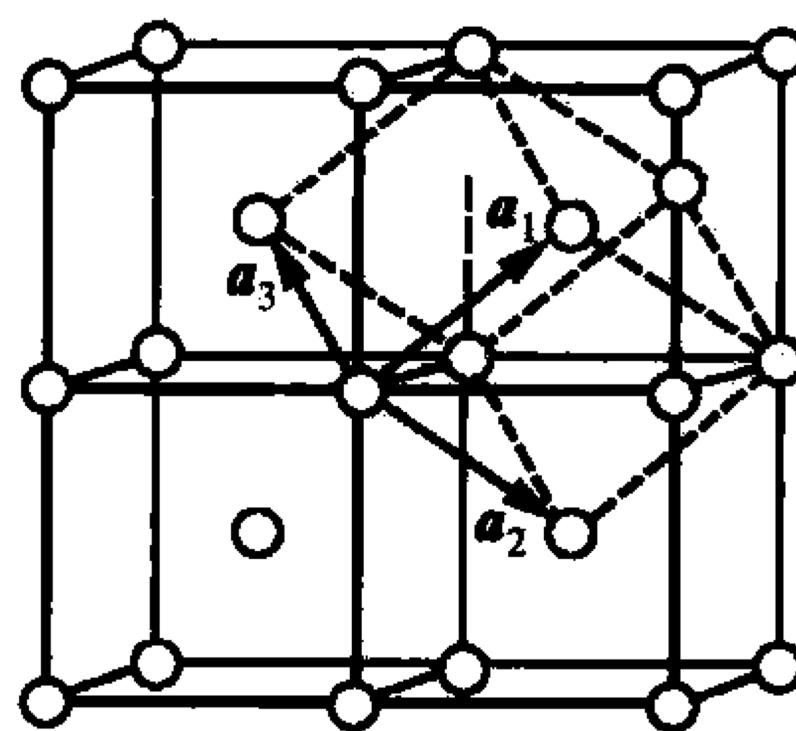
		sc, CsCl	bcc	fcc, NaCl, 金刚石和 ZnS
基矢	$\boldsymbol{a}_1$	$(a,0,0)$	$\left(\frac{a}{2},\frac{a}{2},\frac{a}{2}\right)$	$\left(0,\frac{a}{2},\frac{a}{2}\right)$
	$\boldsymbol{a}_2$	$(0,a,0)$	$\left(\frac{a}{2},\frac{a}{2},\frac{-a}{2}\right)$	$\left(\frac{a}{2},0,\frac{a}{2}\right)$
	$\boldsymbol{a}_3$	$(0,0,a)$	$\left(\frac{-a}{2},\frac{a}{2},\frac{a}{2}\right)$	$\left(\frac{a}{2},\frac{a}{2},0\right)$

（续表）

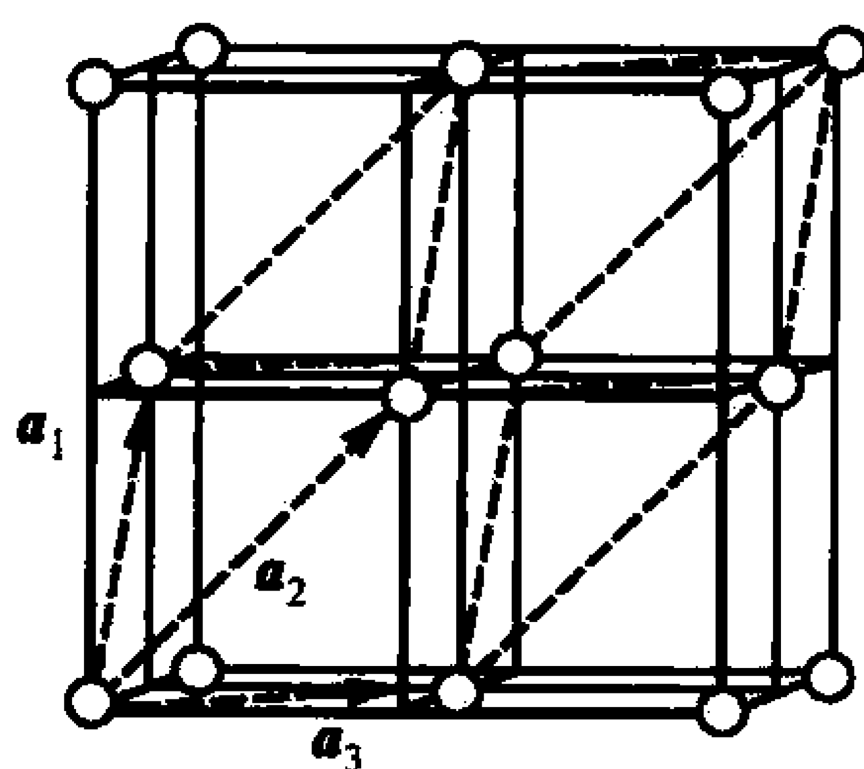
		sc，CsCl	bcc	fcc，NaCl，金刚石和 ZnS
倒格矢	b^1	$\left(\frac{1}{a},0,0\right)$	$\left(\frac{1}{a},0,\frac{1}{a}\right)$	$\left(\frac{-1}{a},\frac{1}{a},\frac{1}{a}\right)$
	b^2	$\left(0,\frac{1}{a},0\right)$	$\left(0,\frac{1}{a},\frac{-1}{a}\right)$	$\left(\frac{1}{a},\frac{-1}{a},\frac{1}{a}\right)$
	b^3	$\left(0,0,\frac{1}{a}\right)$	$\left(\frac{-1}{a},\frac{1}{a},0\right)$	$\left(\frac{1}{a},\frac{1}{a},\frac{-1}{a}\right)$
倒易格子		sc	fcc	bcc



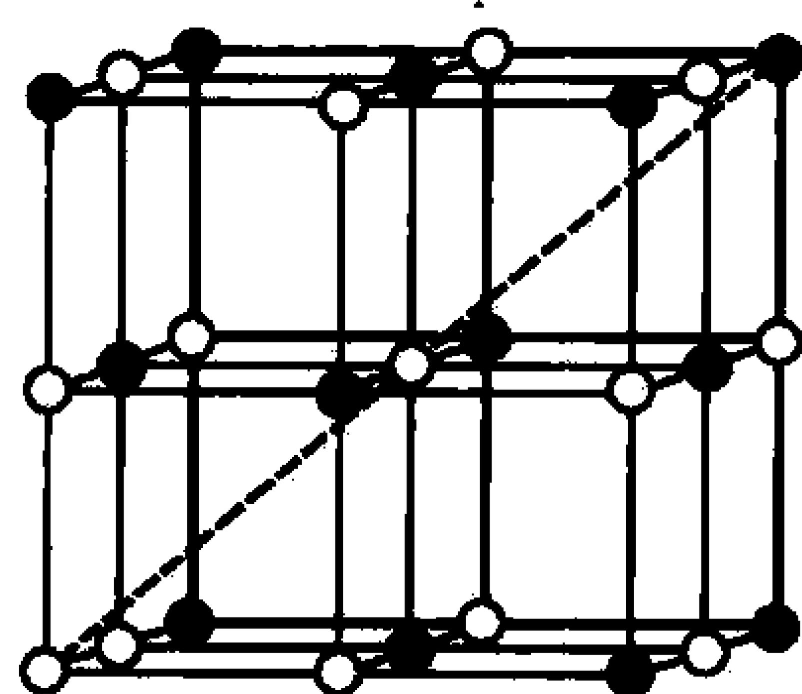
(a)

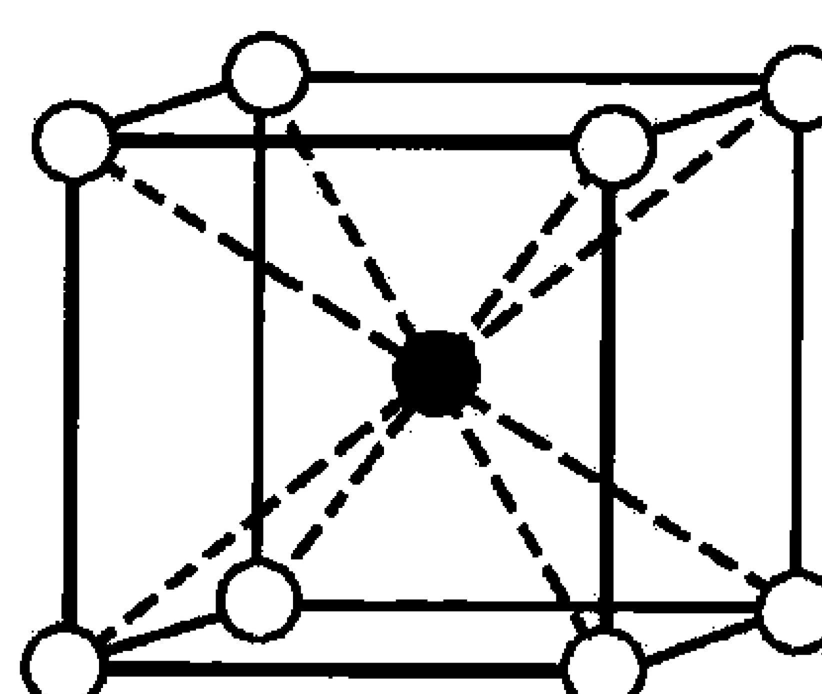


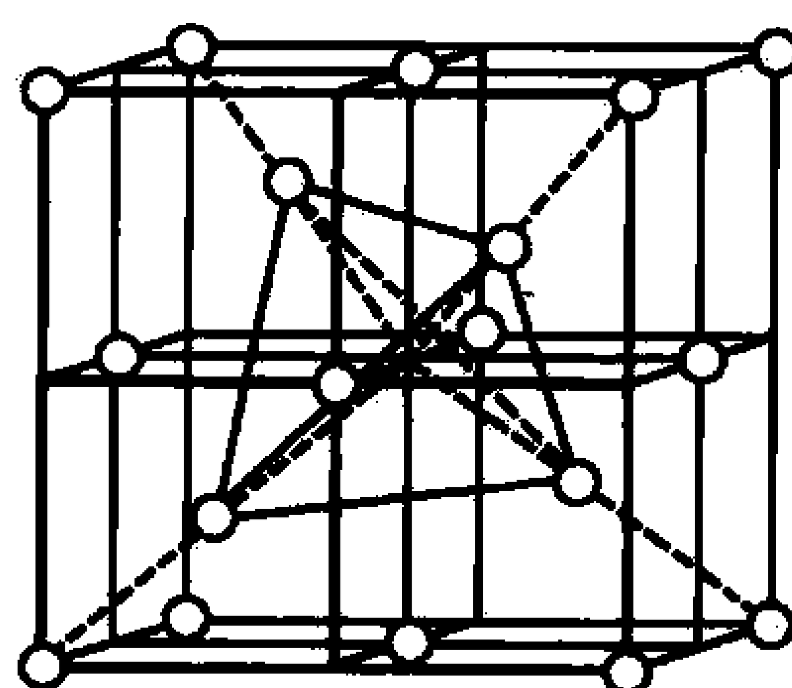
(b)

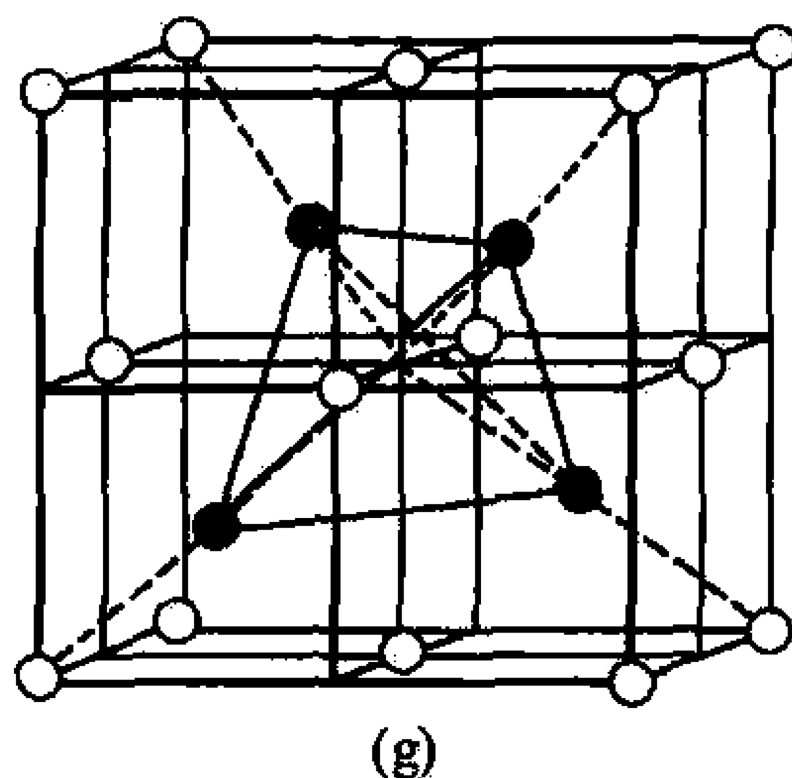


(c)


(d)


(e)


(f)



(g)

图 28 (a) 简单立方(sc)；(b) 体心立方(bcc)；(c) 面心立方(fcc)；(d) NaCl；(e) CsCl；(f) 金刚石；(g) ZnS

Ⅱ 马德隆能量(第 5 页)

考虑一种普遍晶格结构，其格点上有点电荷. 令格点 k 上的电荷为 ξ_k，并以晶格中最小的电荷 ze 为单位来表示它. 为了使元胞是电中性的，我们应该有

$$\sum_k \xi_k = 0. \qquad (\text{Ⅱ}.1)$$

每个元胞的静电能可以写为

$$\frac{\alpha'(ze)^2}{r}, \qquad (\text{Ⅱ}.2)$$

这里 r 是最近邻格点之间的距离，而马德隆常数 α' 由格点和给出：

$$\alpha' = \frac{1}{2}\sum_k \sum_{l',k'}{}' \frac{r\xi_k\xi_{k'}}{\left|\boldsymbol{x}\begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} - \boldsymbol{x}(k)\right|}. \qquad (\text{Ⅱ}.3)$$

求和号上面的一撇表示该求和不包含 $\begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ k \end{pmatrix}$ 的项.

利用我们在第 30 节中讨论过的 θ 函数变换方法，可以把这个函数转换为收敛很快的级数. 让我们考虑函数

$$F(\boldsymbol{x}) = \sum_{l',k'} \frac{\xi_{k'}}{\left|\boldsymbol{x}\begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} - \boldsymbol{x}\right|}. \qquad (\text{Ⅱ}.4)$$

利用这个函数可以把马德隆常数写成

$$\alpha' = \frac{1}{2}\sum_k r\xi_k \lim_{\boldsymbol{x}\to\boldsymbol{x}(k)} \left\{ F(\boldsymbol{x}) - \frac{\xi_k}{|\boldsymbol{x}(k) - \boldsymbol{x}|} \right\}. \qquad (\text{Ⅱ}.5)$$

可以把函数 $F(\boldsymbol{x})$ 表示成积分形式(见(30.11)式)[①]：

---

① 有关求和及积分次序的交换，请看 P. P. Ewald, *Ann. d. Phys.* **54**, 519 (1917); **64**, 253 (1921).

$$F(\boldsymbol{x}) = \int_0^\infty \left\{ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{l',k'} \xi_{k'} \exp\left[- \left| \boldsymbol{x}\binom{l'}{k'} - \boldsymbol{x}^2 \right|^2 \rho^2 \right] \right\} \mathrm{d}\rho. \qquad (\text{Ⅱ}.6)$$

在 θ 函数变换式(30.16)中，令 $\boldsymbol{y}=\boldsymbol{0}$，并用 $\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}(k')$ 代替 $\boldsymbol{x}$. 把此公式乘以 $\xi_{k'}$，并对 k' 求和之后，我们得到

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{l',k'} \xi_{k'} \exp\left\{ - \left| \boldsymbol{x}\binom{l'}{k'} - \boldsymbol{x} \right|^2 \rho^2 \right\}$$

$$= \frac{2\pi}{v_a} \sum_{k'} \xi_{k'} \sum_h{}' \frac{1}{\rho^3} \exp\left\{ - \frac{\pi^2}{\rho^2} \mid \boldsymbol{y}(h) \mid^2 + 2\pi \mathrm{i} \boldsymbol{y}(h) \cdot [\boldsymbol{x} - \boldsymbol{x}(k')] \right\}, \qquad (\text{Ⅱ}.7)$$

这里鉴于(Ⅱ.1)式，可以忽略掉 $h=0$ 的项(用一撇表示). 将(Ⅱ.6)式中的积分分成两部分，分别采用(Ⅱ.7)式两边给出的被积函数的不同表达式，我们得到以下形式的 $F(\boldsymbol{x})$：

$$F(\boldsymbol{x}) = \int_R^\infty \left\{ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{l',k'} \xi_{k'} \exp\left[- \left| \boldsymbol{x}\binom{l'}{k'} - \boldsymbol{x} \right|^2 \rho^2 \right] \right\} \mathrm{d}\rho$$

$$+ \int_0^R \left\{ \frac{2\pi}{v_a} \sum_{k'} \xi_{k'} \sum_h{}' \frac{1}{\rho^3} \exp\left[- \frac{\pi^2}{\rho^2} \mid \boldsymbol{y}(h) \mid^2 + 2\pi \mathrm{i} \boldsymbol{y}(h) \cdot [\boldsymbol{x} - \boldsymbol{x}(k')] \right] \right\} \mathrm{d}\rho. \qquad (\text{Ⅱ}.8)$$

把(Ⅱ.8)式代入(Ⅱ.5)式后，马德隆常数变为(见(30.18)式)

$$\alpha' = \frac{1}{2} \sum_k r \xi_k \lim_{\boldsymbol{x} \to \boldsymbol{x}(k)} \left\{ R \sum_{l'k'} \xi_{k'} H\left(R \left| \boldsymbol{x}\binom{l'}{k'} - \boldsymbol{x} \right| \right) + \frac{\pi}{v_a R^2} \sum_{k'} \xi_{k'} \sum_h{}' G(\pi^2 \mid \boldsymbol{y}(h) \mid^2 / R^2) \times \exp[2\pi \mathrm{i} \boldsymbol{y}(h) \cdot (\boldsymbol{x} - \boldsymbol{x}(k'))] - \frac{\xi_k}{\mid \boldsymbol{x}(k) - \boldsymbol{x} \mid} \right\}. \qquad (\text{Ⅱ}.9)$$

除了最后一项和 $\binom{l'}{k'} = \binom{0}{k}$ 项以外，(Ⅱ.9)式中其他各项在 $\boldsymbol{x}(k)$ 附近都是 $\boldsymbol{x}$ 的正则函数. 在后面这些项中我们可以直接令 $\boldsymbol{x}$ 等于 $\boldsymbol{x}(k)$，并得到

$$\alpha' = \frac{R}{2} \sum_{l',k',k}{}' r \xi_k \xi_{k'} H\left(R \left| \boldsymbol{x}\binom{l'}{k'k} \right| \right) + \frac{\pi}{2 v_a R^2} \sum_{k,k'} \sum_h{}' r \xi_k \xi_{k'} G(\pi^2 \mid \boldsymbol{y}(h) \mid^2 / R^2) \times \exp[2\pi \mathrm{i} \boldsymbol{y}(h) \cdot (\boldsymbol{x}(k) - \boldsymbol{x}(k'))] + \frac{1}{2} \sum_k r \xi_k^2$$

$$\times \lim_{x \to x(k)} \left\{ RH(R \mid x(k) - x \mid) - \frac{1}{|x(k) - x|} \right\}. \tag{Ⅱ.10}$$

很容易求得最后一项的值

$$\begin{aligned}\lim_{\zeta \to 0} \left\{ RH(R\zeta) - \frac{1}{\zeta} \right\} &= \lim_{\zeta \to 0} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\zeta} \left\{ \int_{R\zeta}^{\infty} e^{-x^2} dx - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \right\} \\ &= \lim_{\zeta \to 0} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\zeta} \left\{ - \int_0^{R\zeta} e^{-x^2} dx \right\} \\ &= \lim_{\zeta \to 0} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\zeta} \left\{ - \int_0^{R\zeta} \left[1 - x^2 + \frac{x^4}{2} - \cdots \right] dx \right\} \\ &= \frac{-2R}{\sqrt{\pi}}. \end{aligned} \tag{Ⅱ.11}$$

因此,(Ⅱ.10)式化为

$$\begin{aligned}\alpha' = &\frac{R}{2} \sum_{l',k',k}{}' r\xi_k \xi_{k'} H\left(R \left| x\binom{l'}{k'k} \right| \right) \\ &+ \frac{\pi}{2v_a R^2} \sum_{k,k'} r\xi_k \xi_{k'} \sum_h{}' G(\pi^2 \mid y(h) \mid^2 / R^2) \\ &\times \exp[2\pi i y(h) \cdot (x(k) - x(k'))] \\ &- \frac{R}{\sqrt{\pi}} \sum_k r\xi_k^2. \end{aligned} \tag{Ⅱ.12}$$

R 是任意参数,具有长度倒数量纲. 因此,我们将其写为

$$R = \frac{c}{r}, \tag{Ⅱ.13}$$

这里 c 是一个纯数. 为使(Ⅱ.12)式中两个级数很快收敛,常数 c 选为数量级为 1 的一个小数. 对某种结构,元胞体积 v_a 正比于 r 的三次方:

$$v_a = sr^3, \tag{Ⅱ.14}$$

这里的 s 是无量纲常数. 当用 r 来表示 R 和 v_a 时,(Ⅱ.12)式变为

$$\begin{aligned}\alpha' = &\frac{c}{2} \sum_{l',k',k}{}' \xi_k \xi_{k'} H\left(c \left| x\binom{l'}{k'k} \right| \Big/ r \right) \\ &+ \frac{\pi}{2sc^2} \sum_{k,k'} \xi_k \xi_{k'} \sum_h{}' G(\pi^2 \mid y(h) \mid^2 r^2 / c^2) \\ &\times \exp\{2\pi i y(h) \cdot (x(k) - x(k'))\} - \frac{c}{\sqrt{\pi}} \sum_k \xi_k^2. \end{aligned} \tag{Ⅱ.15}$$

现在这个表达式完全与晶格的绝对尺寸无关. 适当选取 c,就可以进行求值,而不会花费过多的劳动.

为了解最初马德隆[1]计算静电能所用的方法以及其他通用方法，可以参考玻恩在他的书 Atomtheorie des festen Zustandes 中，以及玻恩和迈耶[2]在 Handbuch der Physik[3] 中的文章里对此所作的介绍.

下面引用了某些普通离子结构的马德隆常数. 这些常数是用两种不同的方法从立方晶格中得到的，如在第 1 节中所解释的那样. 如果用 r 和 d 分别表示最近邻离子-离子之间的距离和晶格常数，每元胞静电能为

$$\frac{\alpha'(ze)^2}{r}=\frac{\alpha''(ze)^2}{d}. \tag{Ⅱ.16}$$

	CsCl	NaCl	ZnS（闪锌矿）	CaF_2（氟石）	TiO_2（金红石）	Cu_2O（赤铜矿）
α'	1.7627	1.7476	1.6381	5.0387	4.82	4.1155
α''	2.0354	3.4951	3.7829	11.6365	（非立方）	9.5044

Ⅲ　简单格子求和计算(第 21 页)

为了对一个简单格子求和

$$S_n=\sum_l{}'\frac{1}{|\boldsymbol{x}(l)|^n}, \tag{Ⅲ.1}$$

一种简单办法是在某一半径 R 之内通过直接求和获得各个格点 $\boldsymbol{x}(l)$ 的贡献，再用一个积分来代替对这个半径以远的格点求和.

但是，就像我们将要看到的那样，简单地在半径 R 以远的空间完成这个积分并不是我们所希望的. 假定在半径 R 内有 N 个点(把 $\boldsymbol{x}(l)=\boldsymbol{0}$ 点也算在内)，我们应该完成半径 ρ 以远的积分，ρ 的选取如下：如果 v_a 是元胞体积，平均格点密度是 $1/v_a$；选择 ρ 精确等于含有 N 个点的球之半径. 也就是说，ρ 由下式决定：

$$\frac{4\pi\rho^3}{3v_a}=N. \tag{Ⅲ.2}$$

在积分中使用这个半径，可近似地求得

$$\begin{aligned}S_n&=\sum_{|x(l)|<R}{}'\frac{1}{|\boldsymbol{x}(l)|^n}+\frac{4\pi}{v_a}\int_\rho^\infty\frac{\mathrm{d}r}{r^{n-2}}\\&=\sum_{|x(l)|<R}{}'\frac{1}{|\boldsymbol{x}(l)|^n}+\frac{1}{(3N)^{\frac{1}{3}n-1}(n-3)}\left(\frac{4\pi}{v_a}\right)^{\frac{1}{3}n}\end{aligned} \tag{Ⅲ.3}$$

直接利用 R 作为积分下限其缺点是相当明显的. 在晶格上的格点常常可以分

---

① E. Madelung, *Phys. Zeit.* **19**, 524 (1918).

② M. Born, M. Göppert-Mayer, *Handb. d. Physik.* **24**, 2nd part, pp. 708—714 (1933).

③ 在 O. Emersleben, *Math. Nachr.* **9**, 221 (1953)的文章中引用了一些新发表的文章.

离成一系列的球壳.对于正好选在这样的球壳的内面和外面的两个 R 值来说,如果从 R 向外直接求值的话,相应的积分并没有明显的差别,但是在这两种情形中所获得的近似值确有不同,其差等于处于该球壳上所有格点的总贡献.在上面提出的方法中,直接求和所包括的格点数目的差在选取积分限 ρ 时被适当补偿了.

(Ⅲ.3)式的精度显然随半径 R(或数字 N)而增加.看一下计算值随选用的 R 值的变化[①],可以得到有关误差的看法.

这种简单方法对于大的 n 显然是有用的.另一种方法可用于所有的 n,一直到 $n=4$,它基于 θ 变换公式,但所用的方法与埃瓦尔德(见附录Ⅱ)为求静电格点和[②]所用的方法有点不同.现在,我们来阐明把格点和(Ⅲ.1)式运用到简单立方晶格的方法.

利用著名的公式

$$r^{-\frac{1}{2}n}=\frac{1}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)}\int_0^{\infty}\mathrm{e}^{-r^2u}u^{\frac{1}{2}n-1}\mathrm{d}u, \tag{Ⅲ.4}$$

我们可以用积分表示格点和(Ⅲ.1)式:

$$\begin{aligned}S_n&=\sum_l{}'\frac{1}{(l_1^2+l_2^2+l_3^2)^{\frac{1}{2}n}}\\&=\frac{1}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)}\int_0^{\infty}u^{\frac{1}{2}n-1}\sigma(u)\mathrm{d}u,\end{aligned} \tag{Ⅲ.5}$$

这里

$$\begin{aligned}\sigma(u)&=\sum_l{}'\exp\{-(l_1^2+l_2^2+l_3^2)u\}\\&=\left\{\sum_{l=-\infty}^{+\infty}\exp(-l^2u)\right\}^3-1.\end{aligned} \tag{Ⅲ.6}$$

引入椭圆函数理论中有名的 θ 函数之一,即 $\theta_3(0,q)=\theta_3(q)$,则有

$$\sigma(u)=[\theta_3(\mathrm{e}^{-u})]^3-1. \tag{Ⅲ.7}$$

这个函数可以用快速收敛的幂级数来表示:

$$\theta_3(q)=1+2q+2q^4+2q^9+\cdots \tag{Ⅲ.8}$$

它满足变换定律

$$\theta_3(\mathrm{e}^{-\pi\beta})=\frac{1}{\sqrt{\beta}}\theta_3(\mathrm{e}^{-\pi/\beta}). \tag{Ⅲ.9}$$

现在可把(Ⅲ.5)式写为

---

① R. D. Misra, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **36**,173 (1940),他曾明确给出选取一定半径 R 所产生的误差上下限.

② 这个方法是埃尔代伊(A. Erdélyi)和玻恩提出的,曾发表在上面引用的米斯拉的文章中.

$$S_n = \frac{\pi^{m+1}}{\Gamma(m+1)} s_m, \quad m = \frac{1}{2}n - 1, \tag{Ⅲ.10}$$

并有

$$S_m = \int_0^\infty \beta^m \{(\theta_3(e^{-\pi\beta}))^3 - 1\} d\beta. \tag{Ⅲ.11}$$

为了实现快速收敛，把这个积分分成两部分，第一部分从 0 延伸至 1，第二部分从 1 到∞. 在第一部分中利用 θ 变换(Ⅲ.9)，用 $1/\beta$ 代替 β；这时，这个间隔变为 1 到∞，有

$$\begin{aligned} s_m =& \int_1^\infty \beta^m \{[\theta_3(e^{-\pi\beta})]^3 - 1\} d\beta \\ &+ \int_1^\infty \frac{[\theta_3(e^{-\pi\beta})]^3}{\beta^{m+\frac{1}{2}}} d\beta - \frac{1}{m+1}. \end{aligned} \tag{Ⅲ.12}$$

从(Ⅲ.8)式中得到幂级数

$$[\theta_3(q)]^3 = 1 + 6q + 12q^2 + 8q^3 + 6q^4 + \cdots. \tag{Ⅲ.13}$$

定义函数

$$\phi_m(x) = \int_1^\infty \beta^m e^{-\beta x} d\beta, \tag{Ⅲ.14}$$

并把(Ⅲ.13)式代入(Ⅲ.12)式，逐项积分，即得到

$$\begin{aligned} s_m =& 6\phi_m(\pi) + 12\phi_m(2\pi) + 8\phi_m(3\pi) \\ &+ 6\phi_m(4\pi) + \cdots + \frac{1}{m - \frac{1}{2}} \\ &+ 6\phi_{-m-\frac{1}{2}}(\pi) + 12\phi_{-m-\frac{1}{2}}(2\pi) + 8\phi_{-m-\frac{1}{2}}(3\pi) \\ &+ 6\phi_{-m-\frac{1}{2}}(4\pi) + \cdots - \frac{1}{m+1}. \end{aligned} \tag{Ⅲ.15}$$

函数 $\phi_m(x)$ 满足递推公式

$$\phi_m(x) = \frac{e^{-x}}{x} + \frac{m}{x}\phi_{m-1}(x). \tag{Ⅲ.16}$$

对于 $m=0, -\frac{1}{2}, -1$，则化为著名的表列函数

$$\left.\begin{aligned} \phi_0(x) &= \frac{e^{-x}}{x}, \\ \phi_{-\frac{1}{2}}(x) &= \sqrt{\left(\frac{\pi}{x}\right)}(1 - \Phi(x)), \\ \phi_{-1}(x) &= -\mathrm{Ei}(-x), \end{aligned}\right\} \tag{Ⅲ.17}$$

这里 $\Phi(x)$ 是高斯误差函数，$\mathrm{Ei}(x)$ 是对数积分. 利用(Ⅲ.16)式，可以从(Ⅲ.17)式的三个函数得到 $m=0, \pm\frac{1}{2}, \pm 1, \cdots$，等所有其他函数.

米斯拉对于(Ⅲ.15)式中所要求的自变量给出 $\phi_m(x)$ 的数值表(见所引文献[①]).

这种方法可以很容易地推广到其他格点求和,例如用于求和形式

$$\sum_l{}' \frac{l_1^{n_1} l_2^{n_2} l_3^{n_3}}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{\frac{1}{2}n}},$$

这里 n, n_1, n_2, n_3 是整数,也可以推广到其他类型晶格.对于面心和体心立方晶格,可以使用 θ_2, θ_3 等 θ 函数的组合和它们的导数.

格点求和更为普遍的形式是

$$\sum_l{}' \frac{l_1^{n_1} l_2^{n_2} l_2^{n_3}}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{\frac{1}{2}n}} e^{-2\pi i(l_1 y_1 + l_2 y_2 + l_3 y_3)},$$

这里 y_1, y_2, y_3 是倒易空间的一点.玻恩和玛丽·布拉德伯恩[②]曾利用 θ' 函数方法处理过这个问题,对某些简单例子曾计算出了数值表.

Ⅳ 利用周期性边界条件对振动谱的近似(第 37 页)

任意形状大块晶体的晶格频率分布近似地与假想的带有周期性边界条件的晶格相同,这个定理曾受到拉曼爵士和他的学派的抨击.他们强调晶体中所观察到的吸收线和拉曼线的数量很少,依据这一事实,他们驳斥现行的理论,这个理论给出的振动谱几乎是连续的,且基于实际的物理条件,利用选择定则,还解释了光学上可观测到的频率数目很小的原因.尽管拉曼的理论既与经典的、也与量子力学的规律相悖,但并非多余来证明他对现行理论的主要异议,即对周期性边界条件的否定,是不正确的.

莱德曼(见第 37 页的引证)曾提出有关这个定理的严格的普遍的证明,他把它化为一个求特征行列式之根(潜根)的代数问题.证明了下面的代数定理:

在一个厄米矩阵中,如果 r 个行及其相应列的元素以任意方式加以改变,只要这个矩阵仍保持厄米性,那么处于某一间隔范围内潜根增加或减少的数目不大于 $2r$.

显然这个定理可以应用于晶体问题.频率是一个厄米矩阵的潜根,实际上也是一个对称矩阵的潜根(见(24.4)式,第 187 页).如果边界变了,代表边界同内部原子相互作用的矩阵元也发生改变;因为粒子的每一个坐标都与该矩阵的一行和一列相对应,所以有限的行数 r 和相应的列受到影响,而对于大晶体来说,这个数目 r 是相当小的.因此,频率分布的变化(在任意频率间隔内为 $2r$)可以忽略不计.

---

① R. D. Misra, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **36**, 173 (1940).——译者注

② Max Born, Mary Bradburn, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **39**, 104 (1942).

这种分析是严格的,但并不很简明. 派尔斯对该定理的最重要部分提供了另一种更简单的证明①,亦即,考虑一块形状与单个元胞类似的具有自由表面的晶体;它的频谱分布实际上与假想的具有相同形状和周期性边界条件的晶格相同.

当然,这并不是说这两种情形中的简正模是完全相同的,而仅仅是说在这两种情形中,其频率分布,即在足够大的含有许多频率的间隔 $\Delta\omega$ 中频率的平均数目,一直到 L 的前级都是相同的,这里 L 是以晶格间隔为单位的晶体的线度.

为简单起见,进一步假定晶格是立方对称的,元胞和整个晶体的形状都是立方的. 只要不惜采用稍许复杂的符号表示法,所得结论可以很容易地摆脱上述这些限制.

求证的思路是要证明频率分布和扰动在晶体中的传播之间的联系. 特别是,知道了直到某一时刻 τ 的扰动传播情况,我们就可以确定频率分布,但其精细结构除外,因为它涉及的频率间隔小于 $1/\tau$. 现在,有一个扰动从离最近表面的距离为 d 的一点上发出,在小于 d/c 的时间内,将以与无限晶体中相同的方式传播,这里 c 是最大声速,具有 10^5 cm/s 数量级. 对于线度为 1 cm 的晶体,d/c 将具有 10^{-5} s 的数量级,对于实际能得到的整块晶体来说,它肯定要大于 10^{-10} s. 由此得出,在这样的一段时间内,在真实晶体和假想晶体中扰动的传播是相同的. 因此,除了数量级为 10^{10} s^{-1} 频率间隔(或者用光谱学术语来说约为 0.3 cm^{-1})内的振荡以外,两种情况的频率分布也是相同的.

沿所考虑的立方晶体一边的元胞数目可称做 L,这样一来,元胞指数 $l(l_1, l_2, l_3)$ 被限制在

$$1 \leqslant l_\alpha \leqslant L \quad (\alpha = 1,2,3). \tag{IV.1}$$

像以前那样,用 n 表示元胞内的粒子数,因此

$$1 \leqslant k \leqslant n. \tag{IV.2}$$

这里存在②一组简正坐标 $q_j(t)$,它由线性关系

$$u_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} t \Big) = \sum_j e_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} j \Big) q_j(t), \tag{IV.3}$$

与位移 $u_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} t\Big)$ 联系起来. 这里 $e_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} t\Big)$ 满足正交条件

$$\sum_{l,k,\alpha} e_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} j \Big) e_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} j' \Big) m_k = \delta_{jj'}, \tag{IV.4}$$

---

① R. E. Peierls, *Proc. National Institute of Science of India*, **20**, 121 (1954). 该作者发表在 *Monthly Notices R. A. S.* **96**, 780 (1936) 的较早文章中使用了十分类似的论证,该文证明在推导相对论气体的状态方程时周期性边界条件是合理的.

② 这里不需要使用第 38 节中更精细的符号.

指数 j 被限制在

$$1 \leqslant j < 3nL^3. \tag{Ⅳ.5}$$

$q_j(t)$满足振子的二阶微分方程

$$\ddot{q}_j + \omega_j^2 q_j = 0,$$

它有两个独立的解

$$q_j = \begin{cases} A_j \cos\omega_j t, \\ B_j \sin\omega_j t, \end{cases} \tag{Ⅳ.6}$$

将其代入(Ⅳ.3)式,可获得位移 $u_\alpha\begin{pmatrix} l & \\ k & t \end{pmatrix}$.

由运动方程可求得矢量 $e_\alpha\begin{pmatrix} l & \\ k & j \end{pmatrix}$以及频率 ω_j,由初始条件求得常数 A_j 和 B_j.

为了表示频率分布,我们定义函数

$$D(x) = \begin{cases} 1, & 对\ |x| < \frac{1}{2}\Delta, \\ 0, & 对\ |x| > \frac{1}{2}\Delta. \end{cases} \tag{Ⅳ.7}$$

这样在间隔 $\omega + \frac{1}{2}\Delta$ 和 $\omega - \frac{1}{2}\Delta$ 内的频率数等于

$$F(\omega) = \sum_j D(\omega_j - \omega). \tag{Ⅳ.8}$$

因为我们不关心精确的频率值,所以用一个连续权重函数所定义的平滑函数来代替这个不连续函数,将该平滑函数表示为 $D(x)$,并由下面的性质所定义:

$$\int_{-\infty}^{\infty} D(x)\mathrm{d}x = \Delta,\ D(x) \ll 1, \quad 如果\ x \gg \Delta. \tag{Ⅳ.9}$$

除此之外,我们假定 $D(x)$是如此平缓,使得它的傅里叶变换很快收敛. 可写出

$$g(\tau) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\tau\omega} D(\omega)\mathrm{d}\omega, \tag{Ⅳ.10}$$

$$D(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\tau\omega} g(\tau)\mathrm{d}\tau; \tag{Ⅳ.11}$$

这时条件

$$g(\tau) \ll \Delta, \quad 如果\ \tau \gg 1/\Delta \tag{Ⅳ.12}$$

与(Ⅳ.9)式相容. 例如,D 的一个可能的选择是

$$D(\omega) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)}}\mathrm{e}^{-\omega^2/2\Delta^2}, \quad g(\tau) = \frac{\Delta}{2\pi}\mathrm{e}^{-\Delta^2\tau^2/2}.$$

显然,用 D 的这个定义,只要 Δ 与最大频率 $\omega_{\max}$相比是很小的,表达式(Ⅳ.8)代表的就是除了精细结构以外的振动谱.

用

$$G(\omega)=F(\omega)+F(-\omega)=\sum_j\{D(\omega_j-\omega)+D(\omega_j+\omega)\} \tag{Ⅳ.13}$$

代替 $F(\omega)$将是方便的.这里多出了一项 $D(\omega_j+\omega)$,对除了频谱中 $\omega\sim\Delta$ 的最低频率以外的所有各项,它实际上是可以忽略的;否则,当 $\omega_j>0$ 时 $\omega_j+\omega$ 将显著地超过Δ,因此,按照(Ⅳ.9)式,$D(\omega_j+\omega)$将是很小的.

现在,利用 $D(\omega)$的傅里叶变换 $g(\tau)$,把(Ⅳ.11)式代入,将 $G(\omega)$表示为

$$\begin{aligned}G(\omega)&=\sum_j\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\tau\times g(\tau)[\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_j\tau}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega\tau}+\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_j\tau}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega\tau}]\\&=\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\tau\times 2g(\tau)\cos\omega\tau\sum_j\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_j\tau}.\end{aligned} \tag{Ⅳ.14}$$

如果 $D(x)$是一个偶函数,$g(\tau)$也将是偶函数,因此

$$G(\omega)=4\int_0^{\infty}\mathrm{d}\tau g(\tau)\cos\omega\tau\sum_j\cos\omega_j\tau. \tag{Ⅳ.15}$$

但是,因为(Ⅳ.12)式的缘故,所以只保留那些 τ 值比 $1/\Delta$ 大不了很多的傅里叶分量就足够了,比如说,取 τ 的上限为γ/Δ,这里 γ 是数量级为 1 的数字常数.因此我们可以写出

$$G(\omega)=4\int_0^{\gamma/\Delta}\mathrm{d}\tau\times g(\tau)\cos\omega\tau\Phi(\tau), \tag{Ⅳ.16}$$

这里

$$\Phi(\tau)=\sum_j\cos\omega_j\tau,\quad \tau<\gamma/\Delta. \tag{Ⅳ.17}$$

现在可以证明,这里的 $\Phi(\tau)$具有简明的物理意义.利用正交关系(Ⅳ.4),我们可以写出

$$\Phi(\tau)=\sum_j\sum_{l,k,\alpha}m_k e_\alpha^2\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}j\Big)\cos\omega_j\tau=\sum_{l,k,\alpha}\Phi_\alpha\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}\tau\Big), \tag{Ⅳ.18}$$

这里

$$\Phi_\alpha\left(\begin{matrix}l\\k\end{matrix}\,\tau\right)=m_k\sum_j e_\alpha^2\left(\begin{matrix}l\\k\end{matrix}\,j\right)\cos\omega_j\tau. \tag{Ⅳ.19}$$

这个量具有以下意义:在 $t=0$,令所有原子处于其平衡位置,只有元胞 l 的 k 类原子在 α 方向位移了一个无限小量 u,并在那里从静止状态开始运动.而后在时刻 τ 这个原子的 α 坐标值正是$u\Phi_\alpha\left(\begin{matrix}l\\k\end{matrix}\,\tau\right)$.

为了看清楚这一点,请记住运动方程的通解为

$$u_\alpha\left(\begin{matrix}l\\k\end{matrix}\,t\right)=\sum_j e_\alpha\left(\begin{matrix}l\\k\end{matrix}\,j\right)[A_j\cos\omega_j t+B_j\sin\omega_j t], \tag{Ⅳ.20}$$

这里 A_j 和 B_j 是任意常数.利用所有原子的初始位置和速度可以将这些常数表示

出来；于是有

$$\left.\begin{aligned} u_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}0 &= \sum_j A_j e_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}j, \\ \dot{u}_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}0 &= \sum_j \omega_j B_j e_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}j, \end{aligned}\right\} \tag{Ⅳ.21}$$

利用正交关系(Ⅳ.4)，可以解出这些方程：

$$\left.\begin{aligned} A_j &= \sum_{kl\alpha} m_k u_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}0 e_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}j, \\ \omega_j B_j &= \sum_{kl\alpha} m_k \dot{u}_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}0 e_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}j. \end{aligned}\right\} \tag{Ⅳ.22}$$

将此代入(Ⅳ.20)式，可得到

$$\begin{aligned} u_\alpha\begin{pmatrix} l & t \\ k & \end{pmatrix} &= \sum_j e_\alpha\begin{pmatrix} l & j \\ k & \end{pmatrix}\sum_{k',l',\beta} e_\beta\begin{pmatrix} l' & j \\ k' & \end{pmatrix} m_{k'} \\ &\times \left\{ u_\beta\begin{pmatrix} l' & 0 \\ k' & \end{pmatrix}\cos\omega_j t + \frac{1}{\omega_j}\dot{u}_\beta\begin{pmatrix} l' & 0 \\ k' & \end{pmatrix}\sin\omega_j t \right\}. \end{aligned} \tag{Ⅳ.23}$$

在特别情形，$t=0$ 时，将 l_0, k_0 原子由其平衡位置沿 α_0 方向推出距离 u，然后将其释放，使其运动，而所有其他原子保持静止，处于它们的平衡位置，于是有

$$u_\alpha\begin{pmatrix} l & 0 \\ k & \end{pmatrix} = u\delta_{ll_0}\delta_{kk_0}\delta_{\alpha\alpha_0}, \quad \dot{u}_\alpha\begin{pmatrix} l & 0 \\ k & \end{pmatrix} = 0. \tag{Ⅳ.24}$$

这时(Ⅳ.23)式化为

$$u_\alpha\begin{pmatrix} l & t \\ k & \end{pmatrix} = um_{k_0}\sum_j e_{\alpha_0}\begin{bmatrix} l_0 & j \\ k_0 & \end{bmatrix} e_\alpha\begin{pmatrix} l & j \\ k & \end{pmatrix}\cos\omega_j t. \tag{Ⅳ.25}$$

现在取 $l_0=l, k_0=k, \alpha_0=\alpha, t=\tau$，可以获得上面所说的结果：

$$u_\alpha\begin{pmatrix} l & \tau \\ k & \end{pmatrix} = u\Phi_\alpha\begin{pmatrix} l & \tau \\ k & \end{pmatrix}. \tag{Ⅳ.26}$$

现在频率分布 $F(\omega)$ 实际上等价于函数 $G(\omega)$，它由 $\Phi(\tau)$ 决定；$g(\tau)\Phi(\tau)$ 是 $G(\omega)$ 的傅里叶变换，按照(Ⅳ.18)式，$\Phi(\tau)$ 由单个粒子的可相加贡献 $\Phi_\alpha\begin{pmatrix} l & \tau \\ k & \end{pmatrix}$ 组成. 因此，要证明的定理化为下面两种说法：（Ⅰ）对有限晶格来说，求和(Ⅳ.18)式中的每一个函数 $\Phi_\alpha\begin{pmatrix} l & \tau \\ k & \end{pmatrix}$ 实际上都与无限晶格的函数 $\Phi_\alpha^\infty\begin{pmatrix} l & \tau \\ k & \end{pmatrix}$ 相等.（Ⅱ）对有限晶格，这些函数之和(Ⅳ.18)式的 $\Phi(\tau)$ 实际上与无限晶格的相应的和 $\Phi^\infty(\tau)$ 相等.

为了证明（Ⅰ），令 $d(l)$ 表示元胞 l 离开有限晶体最近边界的距离. 按照(Ⅳ.26)式，$\Phi_\alpha\begin{pmatrix} l & \tau \\ k & \end{pmatrix}$ 代表元胞自身的行为；这种运动类似于中心在 l、在边界上受

到反射的球面波，不过是不连续的，对于 $t<2d(l)/c$，这种运动几乎与边界无关，因为那时候波还没有返回到波源. 这里 c 是所有波的最大群速度，它具有通常声速的数量级. 现在，按照(Ⅳ.17)式，对于某一频率间隔 Δ，τ 受 $\tau<\gamma/\Delta$ 限制，这里 $\gamma\sim1$. 因此，只有那些 $d(l)<c/2\Delta$ 的元胞发出的波才受到边壁的强烈影响. 或者，换句话说，对于 $d(l)>c/2\Delta$ 的函数 $\Phi_a\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}\tau)$ 实际上与无限晶体的函数 $\Phi_a^\infty\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}\tau)$ 相等.

现在考虑说法(Ⅱ). 我们用一个距离边界 $d=c/2\Delta$ 的面将晶体分为内部和表面层，这里 Δ 是一个决定着频率测量精度的固定频率间隔. 我们假定 Δ 是晶体最大频率 $\omega_{\max}$ 的某一个分数 β，d 是立方边 S 的某一个分数 δ：

$$\Delta=\beta\omega_{\max},\quad d=\delta S; \tag{Ⅳ.27}$$

那么

$$\delta\beta=\frac{c}{2\omega_{\max}S}=\frac{\lambda_{\min}}{4\pi S},$$

这里 $\lambda_{\min}=2\pi c/\omega_{\max}$ 是相应的最短波长. 现在，后者具有晶格常数 a 的数量级，$\lambda_{\min}\sim 2\pi a$ 及 $S=La$，因此

$$\delta\beta\sim\frac{1}{2L}. \tag{Ⅳ.28}$$

这两个分数 δ 和 β 互为倒数关系；频率间隔 Δ 越小，边界层越厚.（这与海森伯(Heisenberg)测不准关系十分类似.）边界层中的原子数与内部原子数之比显然是

$$\varepsilon=\frac{N_{\text{边界层}}}{N_{\text{内部}}}=\frac{6dS^2}{S^3}\sim6\delta;$$

由(Ⅳ.28)式得到

$$\varepsilon\beta\sim\frac{3}{L}. \tag{Ⅳ.29}$$

对 1 cm 大小的晶体，$L\sim10^8$，因此，即使 β 是个小分数，ε 也可以是很小的；例如，对于 $\beta\sim10^{-4}$，有 $\varepsilon\sim3\times10^{-4}$. 因此表面层对求和(Ⅳ.18)式的贡献是可以忽略不计的，说法(Ⅱ)得到证明.

公式(Ⅳ.28)和(Ⅳ.29)还同时表明这种说法的局限性. 如果要求频率测量具有十分高的精确度，也就是说，如果 β 十分小，那么 ε 就不会十分小，因而表面原子对求和(Ⅳ.18)式有贡献，求和 $\Phi(\tau)$ 和 $\Phi^\infty(\tau)$ 会明显地不同.

这种证明实际上表明，频谱分布与边界无关，因而这就确立了有限晶格、无限晶格或周期晶格之频率分布的实际上的恒等关系. 周期晶格的优点是，其频谱可以用初级方法决定，如本书正文所述.

V　离子晶体中的能量密度(第 67 页)

我们将证明,在第 7 节给出的唯象理论中关系式

$$b_{12} = b_{21} \tag{V.1}$$

可以由能量守恒原理得到.

让我们在原点放置一个点电荷 e,同时保持这些离子处于组态 $\boldsymbol{w}(\boldsymbol{x}) \equiv \boldsymbol{0}$,并考虑下面的循环:

(a) 保持电荷固定不动,按照

$$\boldsymbol{w}(\boldsymbol{x}) = \xi \nabla \psi(\boldsymbol{x}), \tag{V.2}$$

通过将 ξ 从 0 增加到 1,连续地将离子移动到"无旋"组态

$$\boldsymbol{w}(\boldsymbol{x}) = \nabla \psi(\boldsymbol{x}),$$

这里函数 ψ 是任意的.

(b) 将离子保持在 $\boldsymbol{w}(\boldsymbol{x}) = \nabla\psi(\boldsymbol{x})$状态,将电荷移动到 $\Delta \boldsymbol{x}$.

(c) 电荷固定在 $\Delta \boldsymbol{x}$,将过程(a)反转,就是说,按照(V.2)式将 ξ 从 1 减为 0.

(d) 最后将电荷恢复到原点,完成这个循环.完成循环所需要的总功显然必须等于零.

方程(7.1)的右边,即

$$\boldsymbol{f} = b_{11}\boldsymbol{w} + b_{12}\boldsymbol{E}, \tag{V.3}$$

是与 $\boldsymbol{w}$ 共轭的力(请参阅第 9 节中的微观处理);换言之,$-\boldsymbol{f} \cdot \Delta \boldsymbol{w}$ 是将 $\boldsymbol{w}$ 变为 $\boldsymbol{w} + \Delta \boldsymbol{w}$ 时对单位体积所需做的功.因此,一般地为了将离子从组态 $\boldsymbol{w}(\boldsymbol{x})$ 移动到 $\boldsymbol{w}(\boldsymbol{x}) + \Delta \boldsymbol{w}(\boldsymbol{x})$,对系统所花费的总功等于积分

$$-\int \boldsymbol{f}(x) \cdot \Delta \boldsymbol{w}(\boldsymbol{x}) \mathrm{d}\boldsymbol{x} = -\int \{b_{11}\boldsymbol{w}(\boldsymbol{x}) + b_{12}\boldsymbol{E}(\boldsymbol{x})\} \cdot \Delta \boldsymbol{w}(\boldsymbol{x}) \mathrm{d}\boldsymbol{x}. \tag{V.4}$$

利用(7.23)式的第一部分(推导它时,不曾使用过关系式 $b_{12} = b_{21}$),我们发现,在过程(a)中电场等于

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{x}) = \frac{-4\pi b_{21}}{1 + 4\pi b_{22}} \xi \nabla \psi(\boldsymbol{x}) - \frac{1}{1 + 4\pi b_2} \nabla \phi(\boldsymbol{x}), \tag{V.5}$$

这里 $\phi(\boldsymbol{x})$是真空中点电荷的势能:

$$\phi(\boldsymbol{x}) = \frac{e}{|\boldsymbol{x}|},$$

满足泊松方程

$$\nabla^2 \phi(\boldsymbol{x}) = -4\pi e \delta(\boldsymbol{x}), \tag{V.6}$$

$\delta(\boldsymbol{x})$是狄拉克 δ 函数.在过程(a)中无限小离子位移为(见(V.2)式):

$$\Delta \boldsymbol{w}(\boldsymbol{x}) = \{\nabla \psi(\boldsymbol{x})\} \Delta \xi. \tag{V.7}$$

把(V.2),(V.5),(V.7)式代入(V.4)式,由 0 到 1 对 ξ 积分,得到在过程(a)中花费的功

$$\int\left\{\frac{1}{2}\left[\frac{4\pi b_{12}b_{21}}{1+4\pi b_{22}}-b_{11}\right](\nabla\psi(\boldsymbol{x}))\cdot(\nabla\psi(\boldsymbol{x}))\right.$$
$$\left.+\frac{b_{12}}{1+4\pi b_{22}}(\nabla\phi(\boldsymbol{x}))\cdot(\nabla\psi(\boldsymbol{x}))\right\}\mathrm{d}\boldsymbol{x}. \tag{V.8}$$

(V.5)式的右边第二项是点电荷产生的球对称场,对该电荷未施加任何力. 在(V.5)式的右边第一项中令 $\xi=1$ 及 $\boldsymbol{x}=\boldsymbol{0}$(在一级精度下),可以获得过程(b)中作用于该电荷的场,即

$$\frac{-4\pi b_{21}}{1+4\pi b_{22}}\nabla\psi(\boldsymbol{0}).$$

因此将电荷移动到 $\Delta\boldsymbol{x}$ 所做的功等于

$$\frac{4\pi b_{21}e}{1+4\pi b_{22}}(\nabla\psi(\boldsymbol{0}))\cdot\Delta\boldsymbol{x}. \tag{V.9}$$

过程(c)完全是(a)的逆过程,不同的是电荷的位置改变了. 将(V.8)式改变符号,并用 $\phi(\boldsymbol{x}-\Delta\boldsymbol{x})$ 代替 $\phi(\boldsymbol{x})$,得到过程(c)中做的功

$$-\int\left\{\frac{1}{2}\left[\frac{4\pi b_{12}b_{21}}{1+4\pi b_{22}}-b_{11}\right](\nabla\psi(\boldsymbol{x}))\cdot(\nabla\psi(\boldsymbol{x}))\right.$$
$$\left.+\frac{b_{12}}{1+4\pi b_{22}}(\nabla\phi(\boldsymbol{x}-\Delta\boldsymbol{x}))\cdot(\nabla\psi(\boldsymbol{x}))\right\}\mathrm{d}\boldsymbol{x}. \tag{V.10}$$

在最后一步中,$\boldsymbol{w}(\boldsymbol{x})\equiv\boldsymbol{0}$,没有场作用于该电荷. 因此,将电荷移回原点时,不需要做功.

令(V.8),(V.9)和(V.10)式之和等于零,可得到

$$\frac{b_{12}}{1+4\pi b_{22}}\left\{\int(\nabla\phi(\boldsymbol{x}))\cdot(\nabla\psi(\boldsymbol{x}))\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right.$$
$$\left.-\int(\nabla\phi(\boldsymbol{x}-\Delta\boldsymbol{x}))\cdot(\nabla\psi(\boldsymbol{x}))\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right\}$$
$$+\frac{4\pi b_{21}e}{1+4\pi b_{22}}(\nabla\psi(0))\cdot\Delta\boldsymbol{x}=0. \tag{V.11}$$

利用格林定理,可求得

$$\int(\nabla\phi(\boldsymbol{x}))\cdot(\nabla\psi(\boldsymbol{x}))\mathrm{d}\boldsymbol{x}$$
$$=-\int\nabla^2\phi(\boldsymbol{x})\psi(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}=4\pi e\psi(\boldsymbol{0}),$$

这里曾利用了(V.6)式. 类似地

$$\int(\nabla\phi(\boldsymbol{x}-\Delta\boldsymbol{x}))\cdot(\nabla\psi(\boldsymbol{x}))\mathrm{d}\boldsymbol{x}=-\int\nabla^2\phi(\boldsymbol{x}-\Delta\boldsymbol{x})\psi(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}=4\pi e\psi(\Delta\boldsymbol{x}).$$

因此，

$$\int(\nabla\phi(\boldsymbol{x}))\cdot(\nabla\psi(\boldsymbol{x}))\mathrm{d}\boldsymbol{x}-\int(\nabla\phi(\boldsymbol{x}-\Delta\boldsymbol{x}))\cdot(\nabla\psi(\boldsymbol{x}))\mathrm{d}\boldsymbol{x}$$
$$=4\pi e\{\psi(\mathbf{0})-\psi(\nabla\ \boldsymbol{x})\}=-4\pi e(\nabla\psi(\mathbf{0}))\cdot\Delta\boldsymbol{x}. \qquad (\text{V}.12)$$

考虑了这个关系式，我们立刻发现，(Ⅴ. 11)式化为我们开始要证明的关系式(Ⅴ.1).

可以看到，利用关系式(Ⅴ.1)有可能从以 $\boldsymbol{W}$ 和 $\boldsymbol{E}$ 表示的能量密度函数推导出唯象方程. 因为

$$u=-\frac{1}{2}\{b_{11}\boldsymbol{w}^2+2b_{12}\boldsymbol{w}\cdot\boldsymbol{E}+b_{22}\boldsymbol{E}^2\}. \qquad (\text{V}.13)$$

所以

$$\ddot{w}_\alpha=f_\alpha=-\frac{\partial u}{\partial w_\alpha},\quad P_\alpha=-\frac{\partial u}{\partial E_\alpha}. \qquad (\text{V}.14)$$

关于离子晶体应该存在这种形式的能量密度，绝非显而易见. 就像正文中曾经强调的那样，从离子晶格中切出来体积元的性质实质上是依赖形状的，而且也不能够把电场 $\boldsymbol{E}$ 简单地看成是外加场.

我们记得，在第 33 节和第 37 节给出的普遍性讨论中，也曾经提出过这种性质的能量密度(或自由能密度).

Ⅵ 均匀极化的四面体对称晶体中的内场 (洛伦兹场)(第 83 页)

首先，我们要建立一个简单的张量定理，这些张量在四面体群操作下具有不变性.

一个笛卡儿张量 $T_{\alpha\beta}$作用于任何矢量 $\boldsymbol{X}(X_1,X_2,X_3)$，则把该矢量变换成另一个矢量 $\boldsymbol{Y}$，其分量为

$$Y_\alpha=\sum_\beta T_{\alpha\beta}X_\beta. \qquad (\text{VI}.1)$$

假定某一转动将矢量 $\boldsymbol{X}$ 和 $\boldsymbol{Y}$ 分别变为 $\boldsymbol{X}'$和 $\boldsymbol{Y}'$. 如果对任意矢量 $\boldsymbol{X}$ 都有

$$Y'_\alpha=\sum_\beta T_{\alpha\beta}X'_\beta; \qquad (\text{VI}.2)$$

那么我们就说张量 $T_{\alpha\beta}$在这个转动中是不变的；换言之，如果矢量 $\boldsymbol{X}$ 受到转动，那么其变换矢量 $\boldsymbol{Y}$ 也受到类似的转动. 我们将证明，在四面体转动群作用下，也就是说，围绕三个互相垂直的轴(二重轴)转动 π 和围绕相应的对角线方向(三重轴)转动$\pm2\pi/3$，如果张量 $T_{\alpha\beta}$是不变的，那么这个张量就等价于一个标量，即

$$T_{\alpha\beta}=T\delta_{\alpha\beta}. \qquad (\text{VI}.3)$$

令 $\boldsymbol{X}$ 和 $\boldsymbol{Z}$ 是两个任意矢量. 如果在把 $\boldsymbol{X}, \boldsymbol{Z}$ 和 $\boldsymbol{Y}$(由 $\boldsymbol{X}$ 变换而来的矢量)转变为 $\boldsymbol{X}', \boldsymbol{Z}'$ 和 $\boldsymbol{Y}'$ 的转动下, $T_{\alpha\beta}$ 是不变的, 显然有关系如下:

$$\sum_{\alpha,\beta} Z_\alpha T_{\alpha\beta} X_\beta = \sum_{\alpha,\beta} Z'_\alpha T_{\alpha\beta} X'_\beta, \tag{VI.4}$$

鉴于在任何转动下两个矢量之间的标量积是不变的, 因此

$$\sum_\alpha Z_\alpha Y_\alpha = \sum_\alpha Z'_\alpha Y'_\alpha.$$

令笛卡儿坐标轴选在二重轴方向. 此时对围绕第一个二重轴的旋转,

$$\left.\begin{aligned} X'_1 = X_1, \quad X'_2 = -X_2, \quad X'_3 = -X_3, \\ Z'_1 = Z_1, \quad Z'_2 = -Z_2, \quad Z'_3 = -Z_3, \end{aligned}\right\} \tag{VI.5}$$

因此, (VI.4)式化为

$$\begin{aligned} &T_{12} Z_1 X_2 + T_{21} Z_2 X_1 + T_{13} Z_1 X_3 + T_{31} Z_3 X_1 \\ &\quad = - T_{12} Z_1 X_2 - T_{21} Z_2 X_1 - T_{13} Z_1 X_3 - T_{31} Z_3 X_1. \end{aligned} \tag{VI.6}$$

$\boldsymbol{Z}$ 和 $\boldsymbol{X}$ 是任意的, 由此得出

$$T_{12} = T_{21} = T_{13} = T_{31} = 0. \tag{VI.7}$$

对于围绕其他二重轴的转动, 通过类似的考虑, 将指数循环对易, 就可以从(VI.6)式中得到一些类似的关系式. 因此, 我们进一步求得

$$T_{23} = T_{32} = 0. \tag{VI.8}$$

于是 $T_{\alpha\beta}$ 的所有非对角元都等于零. (VI.4)式化为

$$\sum_\alpha T_{\alpha\alpha} Z_\alpha X_\alpha = \sum_\alpha T_{\alpha\alpha} Z'_\alpha X'_\alpha. \tag{VI.9}$$

进一步考虑围绕三重轴的转动, 例如

$$\left.\begin{aligned} X'_2 = X_1, \quad X'_3 = X_2, \quad X'_1 = X_3, \\ Z'_2 = Z_1, \quad Z'_3 = Z_2, \quad Z'_1 = Z_3, \end{aligned}\right\} \tag{VI.10}$$

立刻证明所有对角元素 $T_{\alpha\alpha}(\alpha=1,2,3)$ 都相等.

在第 30 节中曾证明, 在电偶极子晶格(见第 213 页)中格点上的电场(激发场)是该点的宏观场和内场之和; 在电偶极子极化的长波部分, 对内场存在一个独特的限制. 更加物理的图像是, 当遍及大量元胞内所述条件都均匀一致, 使得有可能进行宏观考虑的时候, 内场则完全决定于局域条件(在宏观意义上). 在这样的微观均匀的邻区, 在 $\boldsymbol{y}=\boldsymbol{0}$ 的极限下, (30.30)式中第二项给出内场, 即

$$\sum_{k',\beta} Q_{\alpha\beta}\binom{\boldsymbol{0}}{kk'} p_\beta(k'), \tag{VI.11}$$

这里按照(30.31)式,

$$Q_{\alpha\beta}\binom{\boldsymbol{0}}{kk'} = R^3 \sum_{l'} H_{\alpha\beta}\left(R\boldsymbol{x}\binom{l'}{k'k}\right) - \frac{4\pi^3}{R^2 v_a}$$

$$\times \sum_h{}' y_\alpha(h) y_\beta(h) G(\pi^2 \mid \boldsymbol{y}(h) \mid^2 / R^2)$$

$$\times \exp\{2\pi i \boldsymbol{y}(h) \cdot (\boldsymbol{x}(k) - \boldsymbol{x}(k'))\}, \tag{Ⅵ.12}$$

$p(k')$是在不同类型格座上的电偶极子.

考虑这样一个具有四面体对称的晶格,在四面体群操作下,每一个布拉维子格子分别都是不变的.这时,把 $Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\kk'\end{pmatrix}$看做笛卡儿张量(指数为 α,β),在四面体群操作下,它是不变的.为了证明情况确如上述,让我们考虑下面两个不同的过程:

(a) 转动所有在晶座 k'上的电偶极子 $\boldsymbol{p}(k')$,每个偶极子都在自身的格座上发生转动.

(b) 另一种方式是,我们可以想象偶极子完全固定在晶格结构中,晶格作为一个整体发生转动.

如果在所涉及的转动下 k'座处晶格是不变的,那么很显然,这两个不同的过程最终完全导致相同的偶极子分布.经历过程(a)之后,由于 k'座偶极子在 k 座产生的内场等于

$$\sum_\beta Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\kk'\end{pmatrix} p'_\beta(k'),$$

这里 $\boldsymbol{p}'(k')$代表转动后的偶极子;而过程(b)只不过使原来的内场(来源于 k'座偶极子)

$$E_\alpha = \sum_\beta Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\kk'\end{pmatrix} p_\beta(k'), \tag{Ⅵ.13}$$

随晶格发生转动,将其变成 $\boldsymbol{E}'$.因为在两种情形中内场必须相同,我们有

$$E' = \sum_\beta Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\kk'\end{pmatrix} p'_\beta(k'). \tag{Ⅵ.14}$$

我们看到(Ⅵ.13)和(Ⅵ.14)式与(Ⅵ.1)和(Ⅵ.2)式等同,这就证明了 $Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\kk'\end{pmatrix}$是转动操作下的不变张量.

对于上面约定的对称结构,$Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\kk'\end{pmatrix}$等效于一个标量,我们将其表示为 $Q\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\kk'\end{pmatrix}$,并有关系式

$$Q\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\kk'\end{pmatrix} = Q_{11}\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\kk'\end{pmatrix} = Q_{22}\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\kk'\end{pmatrix} = Q_{33}\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\kk'\end{pmatrix} = \frac{1}{3}\sum_\alpha Q_{\alpha\alpha}\begin{pmatrix}\mathbf{0}\\kk'\end{pmatrix}. \tag{Ⅵ.15}$$

让我们把(Ⅵ.12)式应用于右边表达式,使任意参数 R 取 $R \to 0$ 时的极限值.于是对 h 的求和被消除,只留下

$$Q\binom{\mathbf{0}}{kk'}=\frac{1}{3}\lim_{R\to 0}R^3\sum_{l'}\sum_{\alpha}H_{\alpha\alpha}\left(R\boldsymbol{x}\binom{l'}{k'k}\right)$$

$$=\frac{2}{3\sqrt{\pi}}\lim_{R\to 0}R^3\sum_{l'}\left\{\sum_{\alpha}\frac{\partial^2}{\partial x_\alpha^2}\left[\frac{1}{|\boldsymbol{x}|}\int_{|x|}^{\infty}\mathrm{e}^{-x^2}\mathrm{d}x\right]\right\}_{x=Rx\binom{l'}{k'k}}. \quad (\text{VI}.16)$$

把 $\boldsymbol{x}$ 和拉普拉斯算符

$$\sum_{\alpha}\frac{\partial^2}{\partial x_\alpha^2}$$

表示成极坐标形式，可求得

$$Q\binom{\mathbf{0}}{kk'}=\frac{2}{3\sqrt{\pi}}\lim_{R\to 0}R^3\times\sum_{l'}\left\{\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left[\frac{1}{r}\int_{r}^{\infty}\mathrm{e}^{-x^2}\mathrm{d}x\right]\right\}_{r=R\left|x\binom{l'}{k'k}\right|}$$

$$=\frac{4}{3\sqrt{\pi}}\lim_{R\to 0}R^3\sum_{l'}\exp\left\{-R^2\left|\boldsymbol{x}\binom{l'}{k'k}\right|^2\right\}. \quad (\text{VI}.17)$$

我们看到，当 R 继续不断地减小时，对(VI.17)式中晶格求和的主要贡献来自越来越远的格点$\left(\text{亦即具有大}\left|\boldsymbol{x}\binom{l'}{k'k}\right|\text{的格点}\right)$. 因此在 $R\to 0$ 的极限中，我们可以严格地用一个积分代替这个晶格求和. 记住每单位体积有 $1/v_a$ 个格点，引入

$$R\boldsymbol{x}\binom{l'}{k'k}$$

作为积分变量，可求得

$$Q\binom{\mathbf{0}}{kk'}=\frac{4}{3\sqrt{\pi}v_a}\int_0^{\infty}\mathrm{e}^{-|x|^2}\mathrm{d}\boldsymbol{x}. \quad (\text{VI}.18)$$

采用极坐标表示，很容易求得这个积分：

$$Q\binom{\mathbf{0}}{kk'}=\frac{16\sqrt{\pi}}{3v_a}\int_0^{\infty}\mathrm{e}^{-r^2}r^2\mathrm{d}r=\frac{4\pi}{3v_a}. \quad (\text{VI}.19)$$

这个公式与第 9 节中所得结果完全一致，因为内场(VI.11)式现在由下式给出：

$$\sum_{k',\beta}Q_{\alpha\beta}\binom{\mathbf{0}}{kk'}p_\beta(k')=\sum_{k',\beta}\delta_{\alpha\beta}Q\binom{\mathbf{0}}{kk'}p_\beta(k')=\frac{4\pi}{3}\left\{\frac{1}{v_a}\sum_{k'}p_\alpha(k')\right\}, \quad (\text{VI}.20)$$

花括号中的表达式显然是介电极化强度的 α 分量.

一般地对四面体对称晶体，在四面体群操作下，不同子晶格不一定各自都具有不变性. 于是，这样一种操作可以将 k 格座变到原来被 k' 格座占据的位置. 对这样的晶体，不同子晶格可以分成两组；通过某种四面体群操作，每一组的元素都可以彼此转换. 在这种普遍情形中，我们必须认定，属于同一组的子晶格都必须有相同的偶极子. 在这种约定下，很容易看到，可获得与上面相同的结果. 证明过程几乎是相同的；唯一的差别是，不是对 $Q_{\alpha\beta}\binom{\mathbf{0}}{kk'}$，而是对相同 g 群的子晶格求和：

$$\sum_{k'}^{\text{群}} Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}0\\ kk'\end{pmatrix},$$

才是不变张量;在上面的简单情形所给出的每一步证明中,都要用这个和代替 $Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}0\\ kk'\end{pmatrix}$.

Ⅶ 绝热近似(第 141 页)

现在,要把第 14 节中的微扰计算进行到四级项.

对电子运动(见(14.14)式)的三级和四级微扰方程是

$$(H_0^{(0)}-\Phi_n^{(0)})\phi_n^{(3)}=-H_0^{(1)}\phi_n^{(2)}-(H_0^{(2)}-\Phi_n^{(2)})\phi_n^{(1)}-(H_0^{(3)}-\Phi_n^{(3)})\phi_n^{(0)},\tag{Ⅶ.1}$$

$$(H_0^{(0)}-\Phi_n^{(0)})\phi_n^{(4)}=-H_0^{(1)}\phi_n^{(3)}-(H_0^{(2)}-\Phi_n^{(2)})\phi_n^{(2)}\\ -(H_0^{(3)}-\Phi_n^{(3)})\phi_n^{(1)}-(H_0^{(4)}-\Phi_n^{(4)})\phi_n^{(0)};\tag{Ⅶ.2}$$

另一方面,对于严格的分子运动(见(14.19)式)给出类似的方程

$$(H_0^{(0)}-\Phi_n^{(0)})\psi_n^{(3)}=-H_0^{(1)}\psi_n^{(2)}-(H_0^{(2)}+H_1^{(2)}-E_n^{(2)})\psi_n^{(1)}\\ -(H_0^{(3)}-E_n^{(3)})\psi_n^{(0)},\tag{Ⅶ.3}$$

$$(H_0^{(0)}-\Phi_n^{(0)})\psi_n^{(4)}=-H_0^{(1)}\psi_n^{(3)}-(H_0^{(2)}+H_1^{(2)}-E_n^{(2)})\psi_n^{(2)}\\ -(H_0^{(3)}-E_n^{(3)})\psi_n^{(1)}-(H_0^{(4)}-E_n^{(4)})\psi_n^{(0)}.\tag{Ⅶ.4}$$

在写出上述方程时,我们曾考虑了 $E_n^{(1)}=\Phi_n^{(1)}\equiv 0$(见(14.23),(14.25)式).

鉴于(14.29)式,可把二级方程(14.28)写成

$$(H_0^{(0)}-\Phi_n^{(0)})\{\psi_n^{(2)}-\chi^{(0)}\phi_n^{(2)}-\chi^{(1)}\phi_n^{(1)}\}=0.\tag{Ⅶ.5}$$

相应的解是

$$\psi_n^{(2)}-\chi^{(0)}\phi_n^{(2)}-\chi^{(1)}\phi_n^{(1)}=\chi^{(2)}\phi_n^{(0)},$$

这里 $\chi^{(0)}$ 代表 u 的一个函数,到目前为止还是完全任意的;这个解也可以写成另一种形式:

$$\psi_n^{(2)}=\chi^{(0)}\phi_n^{(2)}+\chi^{(1)}\phi_n^{(1)}+\chi^{(2)}\phi_n^{(0)}.\tag{Ⅶ.6}$$

把(14.20),(14.26)和(Ⅶ.6)式给出的关于 $\psi_n^{(0)}$,$\psi_n^{(1)}$ 和 $\psi_n^{(2)}$ 的显表达式代入三级方程(Ⅶ.3)中,于是可得:

$$(H_0^{(0)}-\Phi_n^{(0)})\psi_n^{(3)}=-H_0^{(1)}(\chi^{(0)}\phi_n^{(2)}+\chi^{(1)}\phi_n^{(1)}+\chi^{(2)}\phi_n^{(0)})\\ -(H_0^{(2)}+H_1^{(2)}-E_n^{(2)})(\chi^{(0)}\phi_n^{(1)}\\ +\chi^{(1)}\phi_n^{(0)})-(H_0^{(3)}-E_n^{(3)})\chi^{(0)}\phi_n^{(0)}.\tag{Ⅶ.7}$$

从这个方程中依次减去$\chi^{(0)}$乘(Ⅶ.1)式、$\chi^{(1)}$乘(14.14)(c)式以及$\chi^{(2)}$乘(14.14)(b)式.记住算符 $H_0^{(r)}$ 并不作用于 u 的函数:$\chi^{(0)}$,$\chi^{(1)}$和$\chi^{(2)}$,得到方程

$$
\begin{aligned}
&(H_0^{(0)}-\Phi_n^{(0)})(\psi_n^{(3)}-\chi^{(0)}\phi_n^{(3)}-\chi^{(1)}\phi_n^{(2)}-\chi^{(2)}\phi_n^{(1)}) \\
&\quad =-(H_1^{(2)}+\Phi_n^{(2)}-E_n^{(2)})(\chi^{(0)}\phi_n^{(1)}+\chi^{(1)}\phi_n^{(0)}) \\
&\quad\quad -(\Phi_n^{(3)}-E_n^{(3)})\chi^{(0)}\phi_n^{(0)}.
\end{aligned}
\tag{Ⅶ.8}
$$

利用(14.29)式,记住 $\phi_n^{(1)}$ 对 u 是线性的,由(14.16)式可求得

$$
\begin{aligned}
&(H_1^{(2)}+\Phi_n^{(2)}-E_n^{(2)})\chi^{(0)}\phi_n^{(1)} \\
&\quad =\phi_n^{(1)}(H_1^{(2)}+\Phi_n^{(2)}-E_n^{(2)})\chi^{(0)}-\frac{\hbar^2}{m}\sum\left(\frac{M_0}{M}\right)\left(\frac{\partial}{\partial u}\chi^{(0)}\right)\left(\frac{\partial}{\partial u}\phi_n^{(1)}\right) \\
&\quad =-\frac{\hbar^2}{m}\sum\left(\frac{M_0}{M}\right)\left(\frac{\partial}{\partial u}\chi^{(0)}\right)\left(\frac{\partial}{\partial u}\phi_n^{(1)}\right).
\end{aligned}
\tag{Ⅶ.9}
$$

如果把电子波函数 $\phi_n(x,X)$ 自始至终选为实数(不存在磁场时这是可能的),那么这个表达式与 $\phi_n^{(0)}$ 的乘积对电子坐标的积分等于零.这个结论来自归一化条件

$$
\begin{aligned}
1&=\int[\phi_n(x,X)]^2\mathrm{d}x \\
&=\int[\phi_n^{(0)}(x)]^2\mathrm{d}x+2k\int\phi_n^{(0)}(x)\phi_n^{(1)}(x,u)\mathrm{d}x \\
&\quad +k^2\left\{2\int\phi_n^{(0)}(x)\phi_n^{(2)}(x,u)\mathrm{d}x+\int[\phi_n^{(1)}(x,u)]^2\mathrm{d}x\right\}+\cdots,
\end{aligned}
\tag{Ⅶ.10}
$$

对所有 κ 值它都成立;于是有

$$\int[\phi_n^{(0)}(x)]^2\mathrm{d}x=1, \tag{Ⅶ.11}$$

$$\int\phi_n^{(0)}(x)\phi_n^{(1)}(x,u)\mathrm{d}x=0, \tag{Ⅶ.12}$$

$$2\int\phi_n^{(0)}(x)\phi_n^{(2)}(x,u)\mathrm{d}x+\int[\phi_n^{(1)}(x,u)]^2\mathrm{d}x=0. \tag{Ⅶ.13}$$

将(Ⅶ.12)式对核坐标(这里用符号 u 表示)微分,上面的结论很容易得到证明.

用 $\phi_n^{(0)}$ 乘方程的右边,再对电子坐标积分,并令所得结果等于零,就得到(Ⅶ.8)式可解的条件.利用上一段证明过的结论,并记住 $\phi_n^{(0)}$ 与 u 无关,我们发现,可解条件可以写为

$$\{H_1^{(2)}+\Phi_n^{(2)}-E_n^{(2)}\}\chi^{(1)}=-(\Phi_n^{(3)}-E_n^{(3)})\chi^{(0)}. \tag{Ⅶ.14}$$

当满足这个条件时,三级方程(Ⅶ.8)变为(见(Ⅶ.9)式)

$$(H_0^{(0)}-\Phi_n^{(0)})(\psi_n^{(3)}-\chi^{(0)}\phi_n^{(3)}-\chi^{(1)}\phi_n^{(2)}-\chi^{(2)}\phi_n^{(1)})$$

$$=\frac{\hbar^2}{m}\sum\left(\frac{M_0}{M}\right)\left(\frac{\partial}{\partial u}\phi_n^{(1)}\right)\left(\frac{\partial}{\partial u}\chi^{(0)}\right). \tag{Ⅶ.15}$$

因此，可以写出

$$\psi_n^{(3)}=\chi^{(0)}\phi_n^{(3)}+\chi^{(1)}\phi_n^{(2)}+\chi^{(2)}\phi_n^{(1)}+\chi^{(3)}\phi_n^{(0)}+F(x,u), \tag{Ⅶ.16}$$

这里 $F(x,u)$ 是非齐次方程

$$(H_0^{(0)}-\Phi_n^{(0)})F(x,u)=\frac{\hbar^2}{m}\sum\left(\frac{M_0}{M}\right)\left(\frac{\partial}{\partial u}\phi_n^{(1)}\right)\left(\frac{\partial}{\partial u}\chi^{(0)}\right) \tag{Ⅶ.17}$$

的一个解，是 u 和 x 的复杂函数；另一方面，在（Ⅶ.16）式中的 $\chi^{(3)}\phi_n^{(0)}$ 项是该齐次方程的通解，$\chi^{(3)}$ 是 u 的任意函数. 把（14.20），（14.26），（Ⅶ.6）和（Ⅶ.16）式给出的 $\psi_n^{(0)}$，$\psi_n^{(1)}$，$\psi_n^{(2)}$ 和 $\psi_n^{(3)}$ 的表达式代入四级方程（Ⅶ.4），沿用在二级和三级方程中所用的类似步骤，即从方程中依次减去 $\chi^{(0)}$ 乘（Ⅶ.2）式，$\chi^{(1)}$ 乘（Ⅶ.1）式，$\chi^{(2)}$ 乘（14.14）(c)式以及 $\chi^{(3)}$ 乘（14.14）(b)式，我们可以将这个方程简化. 于是，得到以下形式的四级方程：

$$\begin{aligned}&(H_0^{(0)}-\Phi_n^{(0)})(\psi_n^{(4)}-\chi^{(0)}\phi_n^{(4)}-\chi^{(1)}\phi_n^{(3)}-\chi^{(2)}\phi_n^{(2)}-\chi^{(3)}\phi_n^{(1)})\\&=-H_0^{(1)}F(x,u)-(H_1^{(2)}+\Phi_n^{(2)}-E_n^{(2)})\\&\quad\times(\chi^{(0)}\phi_n^{(2)}+\chi^{(1)}\phi_n^{(1)}+\chi^{(2)}\phi_n^{(0)})-(\Phi_n^{(3)}-E_n^{(3)})\\&\quad\times(\chi^{(0)}\phi_n^{(1)}+\chi^{(1)}\phi_n^{(0)})-(\Phi_n^{(4)}-E_n^{(4)})\chi^{(0)}\phi_n^{(0)}.\end{aligned} \tag{Ⅶ.18}$$

相应的有解条件是

$$\begin{aligned}&(H_1^{(2)}+\Phi_n^{(2)}-E_n^{(2)})\chi^{(2)}+(\Phi_n^{(3)}-E_n^{(3)})\chi^{(1)}+(\Phi_n^{(4)}-E_n^{(4)})\chi^{(0)}\\&=-\int\phi_n^{(n)}H_0^{(1)}F(x,u)\mathrm{d}x\\&\quad-\int\phi_n^{(0)}(H_1^{(2)}+\Phi_n^{(2)}-E_n^{(2)})\chi^{(0)}\phi_n^{(2)}\mathrm{d}x\\&\quad-\int\phi_n^{(0)}(H_1^{(2)}+\Phi_n^{(2)}-E_n^{(2)})\chi^{(1)}\phi_n^{(1)}\mathrm{d}x,\end{aligned} \tag{Ⅶ.19}$$

这里我们考虑了 $\phi_n^{(0)}$ 和 $\phi_n^{(1)}$ 之间的正交性（见（Ⅶ.12）式）. 下面将证明（Ⅶ.19）式的右边等于 $\chi^{(0)}$ 乘以常数.

首先考虑（Ⅶ.19）式右边的第三项，即

$$-\int\phi_n^{(0)}(H_1^{(2)}+\Phi_n^{(2)}-E_n^{(2)})\chi^{(1)}\phi_n^{(1)}\mathrm{d}x.$$

利用 $H_1^{(2)}$ 的显式表达式（14.16），记住 $\phi_n^{(1)}$ 是 u 的线性函数，可将此项写做

$$-\int\phi_n^{(0)}\phi_n^{(1)}(H_1^{(2)}+\Phi_n^{(2)}-E_n^{(2)})\chi^{(1)}\mathrm{d}x$$

$$+\frac{\hbar^2}{m}\sum\left(\frac{M}{M_0}\right)\left(\frac{\partial\chi^{(1)}}{\partial u}\right)\frac{\partial}{\partial u}\int\phi_n^{(0)}\phi_n^{(1)}\,\mathrm{d}x.$$

再利用(Ⅶ.12)式,即可立刻证明此项等于零:

$$-\int\phi_n^{(0)}(H_1^{(2)}+\Phi_n^{(2)}-E_n^{(2)})\chi^{(1)}\phi_n^{(1)}\,\mathrm{d}x=0. \tag{Ⅶ.20}$$

另一方面,(Ⅶ.19)式右边第二项可变换为

$$\begin{aligned}-\int&\phi_n^{(0)}(H_1^{(2)}+\Phi_n^{(2)}-E_n^{(2)})\chi^{(0)}\phi_n^{(2)}\,\mathrm{d}x\\&=-\int\phi_n^{(0)}\phi_n^{(2)}\,\mathrm{d}x\{(H_1^{(2)}+\Phi_n^{(2)}-E_n^{(2)})\chi^{(0)}\}\\&\quad+\frac{\hbar^2}{m}\sum\left(\frac{M_0}{M}\right)\left(\frac{\partial}{\partial u}\chi^{(0)}\right)\int\phi_n^{(0)}\frac{\partial}{\partial u}\phi_n^{(2)}\,\mathrm{d}x\\&\quad+\frac{\hbar^2}{2m}\sum\left(\frac{M_0}{M}\right)\chi^{(0)}\int\phi_n^{(0)}\frac{\partial^2}{\partial u^2}\phi_n^{(2)}\,\mathrm{d}x\\&=\frac{\hbar^2}{m}\sum\left(\frac{M_0}{M}\right)\left(\frac{\partial}{\partial u}\chi^{(0)}\right)\int\phi_n^{(0)}\frac{\partial}{\partial u}\phi_n^{(2)}\,\mathrm{d}x\\&\quad+\frac{\hbar^2}{2m}\chi^{(0)}\sum\left(\frac{M_0}{M}\right)\int\phi_n^{(0)}\frac{\partial^2}{\partial u^2}\phi_n^{(2)}\,\mathrm{d}x,\end{aligned} \tag{Ⅶ.21}$$

这里利用了方程(14.29).

最后由于 $H_0^{(r)}$ 是厄米的,函数 $\phi_n^{(r)}$ 已选为实数,借助(14.14)(b)式,我们可以把(Ⅶ.19)式右边第一项变换为

$$\begin{aligned}-\int\phi_n^{(0)}H_0^{(1)}F(x,u)\,\mathrm{d}x&=-\int F(x,u)(H_0^{(1)}\phi_n^{(0)})\,\mathrm{d}x\\&=\int F(x,u)(H_0^{(0)}-\Phi_n^{(0)})\phi_n^{(1)}\,\mathrm{d}x\\&=\int\phi_n^{(1)}(H_0^{(0)}-\Phi_n^{(0)})F(x,u)\,\mathrm{d}x.\end{aligned}$$

利用(Ⅶ.17)式消除 $F(x,u)$,得到

$$\begin{aligned}-\int&\phi_n^{(0)}H_0^{(1)}F(x,u)\,\mathrm{d}x\\&=\frac{\hbar^2}{m}\sum\left(\frac{M_0}{M}\right)\left(\frac{\partial\chi^{(0)}}{\partial u}\right)\int\phi_n^{(1)}\frac{\partial}{\partial u}\phi_n^{(1)}\,\mathrm{d}x\\&=-\frac{\hbar^2}{m}\sum\left(\frac{M_0}{M}\right)\left(\frac{\partial\chi^{(0)}}{\partial u}\right)\int\phi_n^{(0)}\frac{\partial}{\partial u}\phi_n^{(2)}\,\mathrm{d}x,\end{aligned} \tag{Ⅶ.22}$$

这里利用了把(Ⅶ.13)式对核坐标微分而得到的关系式

$$\int\phi_n^{(0)}\frac{\partial}{\partial u}\phi_n^{(2)}\,\mathrm{d}x+\int\phi_n^{(1)}\frac{\partial}{\partial u}\phi_n^{(1)}\,\mathrm{d}x=0. \tag{Ⅶ.23}$$

把（Ⅶ.20），（Ⅶ.21）和（Ⅶ.22）式相加，我们发现（Ⅶ.19）式的右边变为

$$-C\chi^{(0)},$$

这里

$$C=-\frac{\hbar^2}{2m}\sum\left(\frac{M_0}{M}\right)\int\phi_n^{(0)}\frac{\partial^2}{\partial u^2}\phi_n^{(2)}\mathrm{d}x \tag{Ⅶ.24}$$

显然是一个常数，因为 $\phi_n^{(2)}$ 是核坐标的二次函数. 当把（Ⅶ.19）式的右边写成 $-C\chi^{(0)}$ 时，我们就得到了正文中（14.32）式所引用的方程.

在 $\psi^{(3)}$ 中出现函数 $F(x,u)$ 表明，当在波函数中涉及超过二级项以外的项时，绝热解释即失效.

Ⅷ 电子运动的消除（第 142 页）

在正文（见第 14 节）和附录Ⅶ中，通过按参数 $\kappa=(m/M_0)^{1/4}$（14.5）式的幂进行系统的展开，得到了核运动规律，并证明，在计算电子运动时把原子核看成是静止的，这种绝热近似一直到 κ 的四级项都还有效. 在这种近似下，某一状态的平均电子能量（本征值）起到核势能的作用.

但是，曾经发现，特别是在研究分子振动时看到，绝热模型比起这个理论所预言的有着更广泛的应用. 实际上还存在另一种方法，也得到差不多的结果，唯一的变化是，核势能不是所考虑的电子态的能量本征值，而是一个稍许不同的量. 这种方法有另外的优点，它导出了所有电子态的联立方程组，这些电子态以更严格的方式描写了电子和核运动之间的耦合.

利用附录Ⅳ和第 14 节中的符号，总哈密顿量是

$$H=T_E+T_N+U(x,X), \tag{Ⅷ.1}$$

当原子核固定不动时，相应的哈密顿量为

$$H^0=T_E+U(x,X). \tag{Ⅷ.2}$$

就像在附录Ⅳ和第 14 节中那样，假定这后一个问题已被解出；在方程

$$(H^0-\Phi_n(X))\phi_n(x,X)=0 \tag{Ⅷ.3}$$

中，函数 $\Phi_n(X)$ 和 $\phi_n(x,X)$ 看做是已知的，它们分别是固定核位形坐标 X 时电子在状态 n 中的能量和波函数. 实际的波动方程是

$$(H-E)\Psi(x,X)=0; \tag{Ⅷ.4}$$

利用展开式

$$\Psi(x,X)=\sum_n\psi_n(X)\phi_n(x,X). \tag{Ⅷ.5}$$

来试解方程（Ⅷ.4）. 将上面的展开式代入（Ⅷ.4）式，用 $\phi_n^*(x,X)$ 乘其结果，对 x 积

分，利用 $T_N=\frac{1}{2}\sum_k P_k^2/M_k$（(14.1)式）可得到

$$(T_N+\Phi_n(X)-E)\psi_n(X)+\sum_{n'}C_{nn'}(X,P)\psi_{n'}(X)=0, \tag{Ⅷ.6}$$

这里

$$C_{nn'}=\sum_k\frac{1}{M_k}(A_{nn'}^{(k)}P_k+B_{nn'}^{(k)}), \tag{Ⅷ.7}$$

以及

$$\left.\begin{aligned}A_{nn'}^{(k)}(X)&=\int\phi_n^*(x,X)P_k\phi_{n'}(x,X)\mathrm{d}x,\\B_{nn'}^{(k)}(X)&=\frac{1}{2}\int\phi_n^*(x,X)P_k^2\phi_{n'}(x,X)\mathrm{d}x.\end{aligned}\right\} \tag{Ⅷ.8}$$

让我们考虑一下这些矩阵的对角元素. 对于稳态情形，可把$\phi_n(x,X)$选为实函数；因为可以假定，对所有 X_k 值，ϕ_n 被归一化到相同的常数值，那么

$$A_{nn}^{(k)}(X)=-\frac{\mathrm{i}\hbar}{2}\frac{\partial}{\partial X_k}\int\phi_0^2(x,X)\mathrm{d}x=0. \tag{Ⅷ.9}$$

因此，C_{nn}和微分算符 P 无关；它是一个倍增算符，是 X 的函数.

现在可以把(Ⅷ.6)式写成形式

$$(T_N+U_n(X)-E)\psi_n(X)+\sum_{n'}{}'C_{nn'}(X,P)\psi_{n'}(X)=0, \tag{Ⅷ.10}$$

这里求和号上的一撇表示必须略去 $n'=n$ 的项. $U_n(X)$定义为

$$U_n(X)=\Phi_n(X)+\sum_k\frac{1}{M_k}B_{nn}^{(k)}. \tag{Ⅷ.11}$$

只要在(Ⅷ.10)式中含有系数 $C_{nn'}(n'\neq n)$的求和所表示的不同电子态的耦合可被忽略，那么这个量 $U_n(X)$（而不是 $\Phi_n(X)$）就起着核势能的作用. 当已知固定原子核的电子本征函数时，就可以决定由(Ⅷ.11)式给出的 $U_n(X)$ 和 $\Phi_n(X)$之间的差①.

在耦合可忽略的假设下，原子核的运动方程是

$$(T_N+U_n(X)-E)\psi_n(X)=0. \tag{Ⅷ.12}$$

究竟在什么条件下耦合参数 $C_{nn'}$很小，这个问题不能一般地给予回答. 如果电子态 n 与其他状态相隔一个很大的能隙，即使这些参数不是很小，它们的影响也可以忽略不计，这从众所周知的微扰公式可以看得出来. 许多分子和非导电晶体的基态就是这种情况；这时，零级近似是一种非简谐核振动，其势能为 $U_0(X)$，利用微扰方法从(Ⅷ.10)式中可以计算出它与较高的电子态的耦合. 但是，在金属中电子态是准连续的，在(Ⅷ.10)式中的求和不能再看做是一个小的微扰；求和将过渡到一个积

① 这里综述的方法曾由玻恩发表，见 M. Born, *Gött. Nachr, math. phys. Kl.* (1951), 1.

分,方程(Ⅷ.10)将变成一个积分-微分方程,它以严格的方式表达了电子和核运动之间的耦合.

Ⅸ 双折射与旋光性(第293页)

基本方程(见(44.41)式)

$$\boldsymbol{E}=\frac{4\pi}{n^2-1}\{\boldsymbol{P}-n^2\boldsymbol{s}(\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{P})\}\quad(\boldsymbol{s}=\boldsymbol{y}/|\boldsymbol{y}|)\tag{Ⅸ.1}$$

和色散公式(44.60)(第297页),

$$D_\alpha=\sum_\beta\varepsilon_{\alpha\beta}E_\beta+\mathrm{i}(\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{G})_\alpha\tag{Ⅸ.2}$$

一起为晶体光学提供了一个自身完备的描述.我们将简短地讨论一下双折射和旋光现象,借以表明这一看法.

让我们按下述过程对(Ⅸ.1)式进行变换.在 $\boldsymbol{s}$ 和(Ⅸ.1)式之间求标量积,可得到

$$\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{E}=-4\pi\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{P}.\tag{Ⅸ.3}$$

从(Ⅸ.1)和(Ⅸ.3)式中消掉$(\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{P})$,可得到

$$4\pi\boldsymbol{P}=(n^2-1)\boldsymbol{E}-n^2\boldsymbol{s}(\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{E}).\tag{Ⅸ.4}$$

因此

$$\boldsymbol{D}=\boldsymbol{E}+4\pi\boldsymbol{P}=n^2\{\boldsymbol{E}-\boldsymbol{s}(\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{E})\}.\tag{Ⅸ.5}$$

进而由(Ⅸ.5)式获得

$$\boldsymbol{D}\cdot\boldsymbol{s}=0.\tag{Ⅸ.6}$$

首先考虑回转矢量 $\boldsymbol{G}=\boldsymbol{0}$ 的情形.沿对称张量 $\varepsilon_{\alpha\beta}$ 的主轴选取笛卡儿坐标轴,此时(Ⅸ.2)式变为

$$D_\alpha=\varepsilon_\alpha E_\alpha,\tag{Ⅸ.7}$$

这里 $\varepsilon_1,\varepsilon_2,\varepsilon_3$ 表示主介电常数.分别用 ε_α 和 n^2 除(Ⅸ.7)和(Ⅸ.5)式的 α 分量,取它们的差,我们得到

$$D_\alpha\left(\frac{1}{n^2}-\frac{1}{\varepsilon_\alpha}\right)=-s_\alpha(\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{E}),\tag{Ⅸ.8}$$

或

$$D_\alpha=\frac{-s_\alpha(\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{E})}{(1/n^2-1/\varepsilon_\alpha)}.\tag{Ⅸ.9}$$

把(Ⅸ.9)式代入(Ⅸ.6)式之后,得到

$$\left\{\frac{s_1^2}{1/n^2-1/\varepsilon_1}+\frac{s_2^2}{1/n^2-1/\varepsilon_2}+\frac{s_3^2}{1/n^2-1/\varepsilon_3}\right\}(\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{E})=0.\tag{Ⅸ.10}$$

由(Ⅸ.5)式得出,如果 $\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{E}=0$,$\boldsymbol{D}$ 必须平行于 $\boldsymbol{E}$.仅当 $\boldsymbol{s}$ 沿其中一个主轴时,情况

才会这样.除了这几种特殊情况以外,还有菲涅耳(Fresnel)公式

$$\left\{\frac{s_1^2}{1/n^2-1/\varepsilon_1}+\frac{s_2^2}{1/n^2-1/\varepsilon_2}+\frac{s_3^2}{1/n^2-1/\varepsilon_3}\right\}=0. \qquad (\text{IX}.11)$$

对某一传播方向 $\boldsymbol{s}$,(IX.11)式是 n 的二次方程,一般有两个不同的折射率值.换言之,对某一传播方向,光波一般有两种不同的相速度(双折射).

具有非零回转矢量 $\boldsymbol{G}$ 的晶体显示出旋光现象.我们将讨论实数介电张量 $\varepsilon_{\alpha\beta}$ 是各向同性的简单情形(例如具有四面体对称的晶体)中的这种旋光现象.此时(IX.2)式化为

$$\boldsymbol{D}=\varepsilon\boldsymbol{E}+\mathrm{i}(\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{G}). \qquad (\text{IX}.12)$$

令(IX.5)和(IX.12)式相等,可得到

$$(n^2-\varepsilon)\boldsymbol{E}=n^2\boldsymbol{s}(\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{E})+\mathrm{i}(\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{G}). \qquad (\text{IX}.13)$$

在(IX.13)式和 $\boldsymbol{s}$ 之间求标量积,并在(IX.13)式和回转矢量 $\boldsymbol{G}$ 之间求矢量积和标量积,我们得到三个关系式:

$$-\varepsilon(\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{E})=\mathrm{i}\boldsymbol{s}\cdot(\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{G}), \qquad (\text{IX}.14)$$

$$(n^2-\varepsilon)\boldsymbol{G}\times\boldsymbol{E}=n^2(\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{E})(\boldsymbol{G}\times\boldsymbol{s})+\mathrm{i}\{G^2\boldsymbol{E}-(\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{E})\boldsymbol{G}\}, \qquad (\text{IX}.15)$$

$$(n^2-\varepsilon)(\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{E})=n^2(\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{s})(\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{E}). \qquad (\text{IX}.16)$$

利用(IX.16)式,自(IX.15)式中消掉$(\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{E})$,在(IX.15)式和 $\boldsymbol{s}$ 之间求标量积,我们得到

$$(n^2-\varepsilon)\boldsymbol{s}\cdot[\boldsymbol{G}\times\boldsymbol{E}]=\mathrm{i}(\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{E})\left\{G^2-\frac{n^2(\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{s})^2}{n^2-\varepsilon}\right\}. \qquad (\text{IX}.17)$$

把(IX.14)和(IX.17)式作比较,我们求得

$$\varepsilon(n^2-\varepsilon)=\frac{n^2(\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{s})^2}{n^2-\varepsilon}-G^2, \qquad (\text{IX}.18)$$

或者用另一种形式表示为

$$(n^2-\varepsilon)^2=\frac{1}{\varepsilon}\{n^2(\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{s})^2-(n^2-\varepsilon)G^2\}. \qquad (\text{IX}.19)$$

正像我们在第 44 节中提到的,对于红外区的光波,$\boldsymbol{G}$ 与 ε 相比是很小的.(IX.19)式证明,$n^2-\varepsilon$ 具有 $\boldsymbol{G}$ 的数量级.因此可以在(IX.19)式的右边近似地令 n^2 等于 ε,得到

$$n^2-\varepsilon=\pm(\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{s}). \qquad (\text{IX}.20)$$

于是,由于这个回转矢量,一个本来没有双折射的晶体沿着某一方向 $\boldsymbol{s}$ 传输了两束速度稍有不同的光波,即

$$\frac{c}{n}=\frac{c}{\{\varepsilon\pm(\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{s})\}^{\frac{1}{2}}}\simeq\frac{c}{\sqrt{\varepsilon}}\left\{1\mp\frac{1}{2\varepsilon}(\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{s})\right\}. \qquad (\text{IX}.21)$$

现在让我们考虑沿 Z 向传播的一支光波的光矢量 $\boldsymbol{D}$.由(IX.5)式得到

$$D_1 = n^2 E_1, \quad D_2 = n^2 E_2, \quad D_3 = 0. \qquad (\text{IX}.22)$$

对 $\boldsymbol{G}$ 和(IX.12)式取标量积,我们得到

$$(G_1 D_1 + G_2 D_2)\left(1 - \frac{\varepsilon}{n^2}\right) = \varepsilon E_3 G_3. \qquad (\text{IX}.23)$$

因为 $\boldsymbol{s}$ 是 Z 向单位矢量,(IX.13)式的第三个分量化为

$$-\varepsilon E_3 = \mathrm{i}(E_1 G_2 - E_2 G_1). \qquad (\text{IX}.24)$$

利用(IX.24)式自(IX.23)式消掉 E_3,借助(IX.22)式可得到

$$(G_1 D_1 + G_2 D_2)(n^2 - \varepsilon) = -\mathrm{i}G_3(D_1 G_2 - D_2 G_1). \qquad (\text{IX}.25)$$

因为 $\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{s} = G_3$,只要 $G_3 \neq 0$,把(IX.20)式代入(IX.25)式,就得到

$$\mp (G_1 D_1 + G_2 D_2) = \mathrm{i}(D_1 G_2 - D_2 G_1). \qquad (\text{IX}.26)$$

由(IX.26)式,很容易得到比值

$$\frac{D_2}{D_1} = \frac{\pm G_1 + \mathrm{i}G_2}{\mp G_2 + \mathrm{i}G_1} = \mp \mathrm{i}. \qquad (\text{IX}.27)$$

如果我们明确地写出位移矢量的相因子,取其实部,则容易看到,在(IX.27)式中的两个不同符号描述了两种不同的圆偏振态.这些圆偏振波具有(IX.21)式给出的不同的相速度.

X 补充参考文献

在撰写本书期间,又出现了许多涉及本书有关专题的文章.下面列出了某些著述,并附有内容提要,作为本书相应章节的参考资料.

E. BAUER. 'The vibrational spectrum and specific heat of sodium', *Phys. Rev.* **92**, 58 (1953).

把休斯敦的方法(见第 59 页)依照 T. Nakamura (*Progr. Theor. Phys.*, **5**, 213 (1950))的工作加以改进,应用于钠,钠虽是立方对称的,但在弹性上有极大的各向异性.计算了振动模的分布,并与德拜公式作了比较,其结果有所改善,纵向振动和横向振动各自分别截止.(这个方法归功于布里渊:实际上它由来已久;参看 M. Born, *Atomtheorie des festen Zustandes*.)然后确定比热,其精确度可以由 C_V 的理论和实验曲线得到的德拜温度 Θ_D 相对 T 的曲线图来判断(见第 65 页).(第二章,第 6 节.)

M. BORN. 'Die Gültigkeitsgrenze der Theorie der idealen Kristalle und ihre Überwindung', *Festschr. Gött. Akad.* 1951, *math. phys. Kl.* p. 1.

——'Kopplung der Elektronen-und Kernbewegung in Molekülen und Kristallen', *Göttinger Nachr. math. phys. Kl.* 1951. p. 1.

——'Un nouveau point de vue sur la théorie de la matière condensée', *C. R.* 2ième

Réun. Chim. Phys., *Paris*, 1952, p. 334.

发展出一种新的热力学方法，它没有采用关于静态平衡位置附近振动幅度很小的假设；也试图推论出非简谐力引起的不规则性（块状结构）的存在．最重要的应用是固态氦的工作，同静态能相比，其零点振动能很大；胡顿（在刊印中）曾处理过这种情形（第五章，第 23 节）．

O. EMERSLEBEN. 'Die elektrostatische Gitterenergie endlicher Stücke heteropolarer Kristalle', *Z. f. phys. Chem.* **199**, 170 (1952).

——'Eine Darstellung des Einflusses der Kristallbegrenzung auf die Gitterenergie endlicher Ionenkristalle', *Z. f. Elektrochemie*, **56**, 305 (1952).

——'Über das Restglied der Gitterenergieentwicklung neutraler Ionengitter', *Math. Nachr.* **9**, 221 (1953).

完善了计算静电晶格能的方法，借此可以估算有限尺寸（表面）的影响（第一章，第 1 节）．

A. HERPIN. 'Les forces de polarisabilité dans les cristaux', *J. Phys. Radium*, **14**, 611 (1953).

在绝热近似（见第 141 页）下，利用量子力学微扰论，从电子云之间的库仑作用系统地推导出可极化粒子之间的作用力．按照距离的幂次，这些力可分为电偶极耦合、电四极耦合，等等．可以证明，在晶格中，如果每一个离子都是对称中心，偶极耦合对弹性常数没有任何贡献．但四极矩作用力对此有贡献．对 NaCl 型晶体计算了这些四极矩作用力，可以用离化能和离子的极化率把它们表示出来．于是，NaCl，KCl，NaBr 和 KBr 晶体对柯西关系的偏离 $c_{12}—c_{44}$ 可以得到解释，并与观测结果相当好地符合（第一章，第 1 节）．

T. A. HOFFMANN and A. KÓNYA. 'Linear atomic chain and the metallicstate', *J. Chem. Phys.* **16**, 1172 (1948).

——'Some investigations in the field of the theory of solids, I to V', *Acta Phys. Hung.* **1**, 5 (1951), 175 (1951); **2**, 97 (1952), 101 (1952), 195 (1952).

从电子理论的观点对晶体模型，特别是线性链，进行了详尽的研究；主要的目的是了解金属态和合金等（第一章，第 1 节）．

J. HOVE and J. A. KRUMHANSL. 'The evaluation of lattice sums for cubic crystals', *Phys. Rev.* **92**, 569 (1953).

提出一种经改进的用来确定格点和的埃瓦尔德方法，收敛效果较好（第一章，第 1 节）．

W. KROLL. 'On the determination of the elastic spectra of solids from specific heats', *Prog. Theor. Phys.* **8**, 457 (1952).

比热可以表示为对振动密度的积分.反过来,通过相反的积分过程,由给定的比热曲线可以求出振动的分布(第二章,第6节).

G. LEIBFRIED and W. BRENIG. 'Zur spezifischen Wärme fester körper', *Z. f. Phys.* **134**,451 (1953).

假定有两种作用力,即有心力和体积力(像自由电子的费米分布引起的力那样),从弹性常数确定原子参数(势能中二级项的系数).用德拜项和爱因斯坦项表示比热.数字结果与观察值和其他(更严格的)计算结果符合得很好;特别是解释了碱金属的某些反常.

——'Schwingungsspektren fester Körper', *Fortschritte der Physik*,**1**,187 (1953).

有关当时研究状况的内容广泛的报告(第二章,第4,5,6节).

J. A. POPLE. 'Dielectric polarization of a dipolar lattice', *Phil. Mag.* (Ⅶ), **44**, 1276 (1953).

这篇文章属于本书未加考虑的晶体理论的一个分支.某种可变量附加到刚性晶格的每一个格点上,并假定在邻近格点上这些量之间存在相互作用(例如,在格点上分布着两种原子,能量则依赖于相邻原子是相同的还是不同的.这就得到有序态合金和混晶或无序度的热力学理论.)在现在的情形,分布着刚性的、自由转动的偶极子,利用昂萨格(L. Onsager) (*J. Amer. Chem. Soc.* **58**, 1486 (1936))的方法,计算了这些偶极子的热力学行为(前言).

YOSIO SAKAMOTO. 'Calculation of Madelung's coefficient of NaCl', *J. Sci. Hiroshima Univ.* A, **16**, 569 (1953).

——'Calculation of Madelung's coefficient of the rhombic $CaCo_3$ (arago-nite)', 同上, A, **16**, 573 (1953).

——'Calculation of Madelung's coefficient of $PbSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, and $CaSO_4$', 同上, A, **16**, 581 (1953).

——'Electrostatic lattice energy of $PbSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, and $CaSO_4$, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **26**, 283 (1953).

利用埃瓦尔德方法,对几种晶格重新计算了马德隆常数;首先,为检验的目的,以夸张的精度(12位小数!)计算了NaCl,发现其结果与埃默斯勒本的结果很一致(直到4位小数);然后又计算了碱土金属硫酸盐菱形晶体(第一章,第1节;第五章,第30节;附录Ⅱ).

J. C. SLATER. 'Electronic structure of solids, Ⅰ and Ⅱ', *Publ. of the Mass. Inst. of Techn.*

对晶体结构电子理论提出了系统的、广泛的论述(第一章,第1节;第三章,第13节).

R. STRATTON. 'A surface contribution to the Debye specific heat', *Phil. Mag.* (Ⅶ), **44**, 519 (1953).

计算了一个有限的长方形各向同性体中弹性波的频率分布；除了通常的正比于 k^3(k 是波数)的德拜项之外，边界效应产生了正比于 k^2 的项. 对比热的德拜公式必须相应的表面项加以修正，后者解释了(*Z. f. phys. Chem.* B, **28**, 189 (1935))观测到的活性炭和石墨比热之间的差别(第二章，第 6 节).

J. H. C. THOMPSON. 'Instability and melting of the alkali halides', *Phil. Mag.* (Ⅶ), **44**, 131 (1953).

为了把熔化解释为晶格的力学不稳定性，曾作出过若干尝试(例如请看 M. Born, *J. Chem. Phys.* **7**, 591 (1939)). 由于熔化实际上是两个热力学相(液-固)共存的问题，所以这些尝试都未成功(请看 R. Fürth, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **37**, 34 (1941)). 本文作者研究了 NaCl 型弹性扩展晶格的振动稳定性问题，发现当有 6%～7%晶格膨胀时就发生不稳定. 这个数字与所观测到的熔点处的热膨胀具有相同的数量级，但比后者还是大很多(第三章，第 12 节).

K. S. VISWANATHAN. 'The characteristic vibrations of a rectangular lattice', *Proc. Ind. Ac. Sci.* A, **36**, 306 (1952).

——'The characteristic vibrations of crystal lattices', 同上, A, **37**, 424, 435 (1953).

拉曼否定晶格振动的标准理论，因为该理论给出准连续谱，而在吸收和散射实验中仅观测到几条谱线. 该作者试图证明拉曼本人的理论是正确的，该理论坚持在晶格中仅存在有限量(少量)的振动. 他从标准理论出发，证明拉曼的振动可以用一个简单的性质(群速度等于零)来表征. 他证明，任何扰动都可以渐近地(对长的时间)写成拉曼振动的叠加，但其振动幅度是时间相关的. 这并不意味着最终只有这些频率受到激发；在频谱中初始能量分布是不变的(第二章，第 5,6 节；附录Ⅳ).

L. I. VIDRO. and B. I. STEPANOV. 'Die Intensitätsverteilung in den Schwingungsspektren linearer Ketten', *Doklady Ak. Nauk USSR*, Ser. **82**, 557 (1952).

利用线性链模型，讨论了红外和拉曼谱(第二章，第 8,9 节；第七章，第 47,49 节).

S. YANAGAWA. 'Theory of the normal modes of vibrations in crystals', *Prog. Theor. Phys.* **10**, 83 (1953).

利用群论方法对晶格中振动的简正模进行分类，把对特别波矢量求解频率的久期方程化简为一组较低次的方程. 利用休斯敦近似(见第 59 页)，将此方法应用于 NaCl 和金刚石晶格，进行了数值计算(第二章，第 5,6 节；第五章，第 24 节).

索　引[①]

① “ff.”表示“及随后几页”的意思,以下同.

D

E

F

G

K

Q

R

S

T

W

Z

译 后 记

《晶格动力学理论》是一部享有世界声誉的名著，为固体物理学的经典著作之一. 原作英文版自20世纪50年代中期问世以来，一直延续再版到80年代，使几代物理学家从中受到启迪和教益. 本书的作者是两位国际知名的杰出物理学家，诺贝尔奖金获得者M. 玻恩教授和现任中国物理学会理事长黄昆教授. 译者作为黄昆教授的学生，能将这部中文译本贡献给更广大的中国读者而深感荣幸；同时，1989年9月2日又欣逢黄昆教授七十寿辰，愿以这部中文译本作为纪念，敬致贺忱，并感谢先生多年来孜孜不倦的教诲.

书中第五、六、七章和附录是贾惟义翻译的，其余由葛惟锟翻译. 江丕桓教授校阅了全部译文. 为了本书的出版，衷心感谢中国科学院半导体研究所，以及北京大学出版社、北京大学物理系和中国科学院物理研究所的赞助和支持. 感谢林兰英教授和方俊鑫教授的关心. 责任编辑周月梅同志付出了辛勤的劳动，在她的热情协助下本书才得以最后完稿；又在工作中得到侯馥兴、韩志勇等同志的帮助，谨此一并致谢.

译者谨识

1988年9月

重印后记

2005 年 7 月 6 日，敬爱的黄昆先生永远地离开了我们.为了纪念这位伟大的学者，北京大学出版社决定重印 M. 玻恩和黄昆先生的经典名著《晶格动力学理论》(中文版).由于另外两位译校者远离祖国，所以由我承担了重印的再校工作.

《晶格动力学理论》是黄昆先生建树的一座丰碑，确立了他在固体物理史上不朽的地位，也是他留给世人最宝贵的财富.面对这样一部辉煌的巨著，译者时时有一种高山仰止、诚惶诚恐的感觉.反复阅读其英文原版，不仅被它的博大精深所折服，也为它的严谨细腻而惊叹.此次重印校勘了 16 年前首印时若干误植或不确之处，索引由责任编辑孙琰女士重新按汉语拼音字母次序整理，中译人名也由她重新校正.尽管如此，译文中或仍有不当之处，尚请诸位先进、同仁不吝指教.

重校过程中得到夏建白、刘寄星两位先生和周月梅、孙琰两位女士的帮助，一并志谢.

在复校本书的过程中，黄昆先生的音容笑貌仍历历在目，他的谆谆教导也言犹在耳.最后让我借此机会，向黄昆先生表达我最深挚的敬意.

葛惟锟
于香港科技大学
2005 年 8 月